



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



人



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

**Chemie und verwandter Theile anderer
Wissenschaften.**

~~~~~  
**Für 1874.**

---

**Giessen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1876.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, F. Fittica, C. Hell, P. Jannasch,  
A. Laubenheimer, E. Ludwig, A. Michaelis,  
F. Nies, H. Salkowski, Zd. H. Skraup, K. Zöppritz

herausgegeben von

**Alexander Naumann.**

~~~~~  
Für 1874.

—•••—
Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1874.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die unorganische Chemie von Prof. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Fittica (Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe), Prof. Laubenheimer (aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate), Dr. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Chinone; Säuren), Dr. Jannasch (organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlehydrate), Prof. Ludwig (Eiweißkörper,

Pflanzenchemie, Thierchemie), Prof. Naumann
(Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Prof. Hell;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von
Prof. Nies.

Alex. Naumann.

Inhaltsverzeichnis.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde :

Morphotropie, Isomorphotropie	1
Krystallzonen	5
Lösungsfiguren, Aetzfiguren	6
Heteromorphie	7
Krystallwasser und Krystallform; Thermoëlektricität und Krystallform	8
Secundäre Krystallflächen	9

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen :

Chemische und physikalische Eigenschaften	9
Natur der Elemente; Atom- und Aequivalentgewichte	9
Werthigkeit; Volumeconstitution fester Körper	10
Molekularvolum fester Salze, des Krystallwassers	11
Spec. Gewicht fester und flüssiger Körper	12
Dampfdichtebestimmung; Eigenschaften der Dämpfe	13
Verdampfung	14
Siedepunkte und Structur chem. Verbindungen	15
Fractionirte Destillation; Verdampfung	19
Gase, Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz	20
Ausdehnungscoëfficient einiger Gase	29
Gasdiffusion	30
Reibung der Gase	33
Flüssigkeiten	33
Capillarität, Ausfluß von Flüssigkeiten	34

Fortpflanzung des Druckes und Strömung des Wassers	36
Suspension von Thon in Wasser	36
Endosmose; Diffusion der Salze	36
Diffusion gemischter Salze	37
Salzlösungen, Kryohydrate	41
Uebersättigte Lösungen; Krystallisation des Schwefels aus solchen .	42
Wasserfreies Natriumsulfat, 2 Modificationen, Verhalten gegen Wasser	42
Absorption des Ammoniaks und der Kohlensäure durch Salzlösungen	43
Cohäsion, Abstand der Molekülmittelpunkte	44
Elasticität des Kalkspaths	44
Elasticitätscoëfficienten der Metalle; elastische Nachwirkung . .	45
Erweichungspunkt und Schmelzpunkt von Legirungen	46
Katalytische Wirkungen	46
Doppelte Umsetzung auf trockenem Wege	47
Gegenseitige Verdrängung der Haloïde	48
Unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen	49
Verbrennungstemperatur	58
Thermisch-chemische Untersuchungen :	
Energie; Imponderabilien; lebendige Kraft	59
Molekularbewegungen	60
Stoß und Wärme; Temperatur; Thermometer; Pyrometer	62
Calorimeter; Wärmecapacität; sp. Wärme des Kohlenstoffs	63
Spec. Wärme des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums	64
Spec. Wärme des Wassers	66
Spec. Wärme der Gase, Luft, Dämpfe	67
Ausdehnung des Quecksilbers	68
Ausdehnung einer Platin-Iridiumlegirung	70
Ausdehnung des Jodsilbers	72
Wärmeleitung des Quarzes, von Gesteinen	73
Wärme- und Electricitätsleitung des Glases	74
Wärmeleitung des Quecksilbers	75
Wärmeleitung einiger Flüssigkeiten	76
Bestimmung der Zusammendrückungswärme von Flüssigkeiten . .	76
Temperatureinfluss auf chem. Wärmeentwicklung	77
Lösungswärme	78
Verdünnungswärme	79
Wärmeentwicklung bei Krystallisation, Niederschlag u. s. w. . . .	80
Lösungs- und Verdünnungswärme der Salpetersäure	80
Lösungswärme der Schwefelsäure, der vier Weinsäuren	82
Wärmeentwicklung durch Cohäsionsänderung von Niederschlägen .	83
Constitution der Chlorwasserstoffsäure	83
Säure- und Alkalihydrate in Lösungen	84
Temperaturänderung beim Lösen unkrystallisirter Stoffe	84
Kältemischungen	85

Inhaltsverzeichnis.

IX

Volumänderungen beim Lösen von Salzen	88
Volume der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen	95
Absorptionsspectren und Constitution von Salzlösungen	96
Löslichkeit und Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums und Ammoniums	97
Dissociation von Ammoniaksalzlösungen	100
Magnetismus von Lösungen und Bindungsverhältniß von Eisenoxyd und Säuren in Lösungen	100
Chromalaunlösungen; Zersetzung einiger Salze durch Wasser	103
Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze	104
Zersetzung und Rückbildung des Kupfervitriols	105
Dissociation des Vier- und des Zweifach-Chlorschwefels	109
Theorie der Dissociation	110
Verdichtungswärme der Gase durch Kohle	110
Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Metallen	111
Thonschiefer, Thon und Kohle gegen Wasser	112
Verbindungswärme des Stickstoffs mit dem Sauerstoff	112
Bildungswärme von Cyanverbindungen	113
Verbrennungswärme des rothen Phosphors	114
Bildungswärme der Säuren des Phosphors, des Arsens	115
Neutralisationswärmen verschiedener Basen und Säuren	116
Thermochemische Untersuchung über die Sulfide	118
Multiple Wärmeentwicklungen bei analogen chem. Vorgängen	120

Elektrisch-chemische Untersuchungen :

Elektricitätserzeugung	122
Galvanische Ketten; Thermoketten; Flüssigkeitsketten	125
Gasmäulen; Polarisation	126
Passivität des Eisens	128
Elektrolyse	130
Elektrocapillarität	131
Rolle des Wassers bei chem. Verbindungen	135
Leitungswiderstand	136
Zerstreuung der Elektricität	140
Dielektrischer Zustand	141
Dielektricitätsconstanten	142

Magnetisch-chemische Untersuchungen :

Auflösungsversuche an Stahlmagneten	144
Elektrolytisch dargestellte Magnete	144
Molekulare Veränderungen durch Magnetisirung	145

Optisch-chemische Untersuchungen :

Constante Normalflamme; Leuchten der Flammen	146
Phosphorescenz	147

Brechung und Dispersion	147
Elliptische Polarisation	150
Dichroismus	151
Spektroskopische Apparate	152
Spectraluntersuchungen	152
Gasspectren	153
Meteorologische Spectroskopie	154
Fluorescenz und Absorption	155
Chlorophyll	157
Pflanzenfarbenkunde	158
Fluorescenz- und Absorptionsspectren des Chrysens	160
Fluorescenz und Absorption von Lösungen und Mischungen	161
Fluorescenz und Absorption von Dämpfen	161
Spectralerscheinungen und Molekularstructur	163
Mischfarben	163
Circularpolarisation	163
Chemische Wirkungen des Lichts	166

Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche :

Archimedisches Princip; Dichtemaximum des Wassers; Dialyse	173
Flamme; oxydirende Wirkung der Luft	174
Oxydirende Wirkung der Kohle; Natriumdicarbonatbildung; Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff	175
Grüne Dampffarbe des Kaliums, Explosion desselben in Wasser	176
Wasserstoffaufnahme durch Palladium	177

Allgemeines :

Krystallographisch-chemische Untersuchungen	177
---	-----

Metalloide :

Von Palladium absorbirtes Wasserstoffgas	180
Darstellung von schwefelwasserstofffreiem Wasserstoffgas	180
Knallgas; Darstellung von Sauerstoff	181
Atmosphärischer Staub	181
Fluss- und Trinkwasser; Schnee; Wasser artesischer Brunnen; Seewasser	182
Wasserstoffsuperoxyddarstellung	183
Atmosphärisches Wasserstoffsuperoxyd	184
Ozon, Darstellung und Bildung	187
Ozongehalt der Atmosphäre	189
Ozon gegen Wasser und Stickstoff	190

Schwefel, Ausdehnung des geschmolzenen	191
Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung	192
Wasserstoffsupersulfid	193
Schwefelsalze	193
Doppelsalze der schwefligen Säure	197
Aethoxythionylchlorür	199
Sieden von Schwefelsäure; Schwefelsäuredihydrat	200
Bleikammerkrystalle; äthylunterschweflgs. Natron	201
Polythionsäuren	202
Toluolunterschweflgsäure, Bildung	205
Isomorphismus von Schwefel und Selen; vier Selenmodifikationen	206
Verarbeitung von Selenschlamm	207
Selenigs. Salze	208
Schwefelverbindungen des Selens; Selen und Tellur gegen conc. Schwefelsäure; Tellurerz	209
Chlorentwicklung in der Kälte	209
Chlorsäuren und Salze; Ueber bromsäure	210
Jodtinctur; Jodwasserstoffdarstellung; Jod und Schwefel; Jodsäure	211
Jodsaures Quecksilber	213
Ammoniakverunreinigung; schwefels. und schweflgs. Ammoniak	213
Stickoxyd; Nitrosoverbindungen	214
Bildung von salpetriger Säure; Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd	215
Salpetrige. Ammoniak	218
Nitrite in Pflanzen; Einwirkung von flüssiger Untersalpetersäure auf Alkoholjodide	219
Untersalpetersäure und phosphors. Magnesia; Salpetersäureanhydrid- darstellung	220
Salpetersäure gegen Licht; Salpeterbildungstheorie	221
Oxyde des Stickstoffs	221
Phosphorkrystalle	223
Amorpher Phosphor; schwarzer Phosphor	224
Jodphosphor; Phosphorsulfobromid; pyrophosphors. Salze	225
Phosphorige Säure und deren Aether	226
Krystallisirte unterphosphorige Säure	227
Phospham	229
Arsenhaltigkeit von Glanzpapier und Druckzeugen	229
Arsenwasserstoff; Arsen trifluorid; Jodarsensäure	230
Arsensulfoselenür, Arsenselenosulfür	230
Antimontribromid; Antimonjodid	231
Borchlorid; Borsäure und Salze	231
Angeblliche Fluorborsäure und Salze	233
Kohle; Jodkohlenstoff; Kohlensäure	234
Schwefelkohlenstoff gegen Oxydhydrate	235
Kieselsäure	235

Metalle :

Legirungen, japanische	236
Blei-Antimonlegirungen gegen Salzsäure	237
Schwefelmetalle	238
Kalium- und Natrium-Wasserstoff	238
Jodkaliumdarstellung	239
Kohlens. Kali; Kalium- und Natriumquadrisulfat	240
Natrium silberglänzend aufzubewahren	240
Natriumdraht; kohlens. Natron; Cäsium; Lithium	241
Löslichkeit des Calciumoxyds; basisches Chlorcalcium	242
Chlorkalk	243
Jodsaurer Kalk	249
Gyps; kohlens. Kalk	250
Phosphors. Kalk	251
Knochenphosphat	252
Baryumsuperoxyd; salpeters. Baryt	253
Magnesia usta	253
Berylliumverbindungen	254
Cerverbindungen	255
Lanthan- und Didymverbindungen	256
Erbium und Yttrium	260
Werthigkeit der Erdmetalle	261
Thorium und Verbindungen	261
Terbium	263
Aluminium	263
Aluminiumplatinchlorid	264
Aluminiumpalladiumchlorür	265
Eisen	265
Eisenoxyd; Eisensesquisulfid	266
Eisenoxydulanhydrosulfat; Eisen-Natriumsulfat	267
Schwefels. Eisen; Eisenoxycarbonat; Eisenphosphat	268
Manganlegirungen; übermangans. Kali	269
Uebermangans. Zink; Manganrückstände	270
Chromalaun; Chromsuperoxyd	271
Nickel	271
Viertel-Phosphornickel	272
Kobalt-Bromid, -Jodid, -Chlorid	273
Zinkkrystalle; Zinkchlorid; Zinknitrat	274
Kupferchlorür	274
Kupferoxyd; Schwefelkupfer	276
Cadmiumkrystalle	276
Blei gegen Wasser	277
Blei gegen Salzlösungen	278

Blei und Zinn gegen Terpentinöl; Blei-Zinnlegierungen gegen saure Flüssigkeiten; Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin	279
Thallium, Atomgewicht, Darstellung; Jodthallium	279
Zinn gegen Wasser	280
Titan, Oxyde	280
Antimonkrystalle	281
Wismuth-Bromid, -Nitrat	281
Arsenmolybdänsäuren	281
Wolframsäure	288
Molybdänsäure	284
Uranpentachlorid	284
Quecksilber, Quecksilberjodid; Zinnober	285
Schwefelquecksilber und Kupferchlorür	287
Silber, Silbersalze gegen Wasserstoff	289
Chlorsilber	290
Bromsilber, Chlorsilber, Jodsilber	292
Gold, Schwefelgold	293
Platin; Platinsalmiak	294
Palladium, Palladiumwasserstoff, Palladiumoxydul	295
Schweflign. Palladiumoxydul, Doppelsalz	296
Rhodium; Iridium	296

Organische Chemie.

Cyanverbindungen :

Cyanüre; Tricyanwasserstoff	297
Platincy anverbindungen	298
Chlorcyan; Chrysean	299
Sulfocyanide; Sulfocyanmethylen	300
Rhodanphenyl; Persulfocycansäure	301
Selencyanäthylen	302

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe :

Carbonyle; Oxydation der Kohlenwasserstoffe	303
Kohlenwasserstoffe aus Spiegeleisen	304
Einwirkung von Brom auf Alkohole	305
Reduction mehrwerthiger Alkohole	306
Jodsubstitutionsproducte, Darstellung	306
Nitroverbindungen der Fettreihe; Nitrolsäuren	307
Pseudonitrole	309
Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole	311
Nitromethan gegen Brom	313
Bromnitropropane	314

Salpetersäureäther	315
Dibromäthan; Methyläther; Chloroform	316
Jodoform; Nitroform; Tetrajodkohlenstoff	317
Acetylenisopropyl	318
Acetylen; Acetylen - Kupfer u. -Silber	319
Acetylenperbromid gegen Chlor; Tetrabromäthylenhydrat	320
Chloral	321
Chloracetin; Glycol	322
Aethylidenverbindung	323
Aethylidenjodür; isomere Bromjodäthylene	324
Alkohol	327
Natriumäthylat; Aetherderivate des Alkohols; Lactid	328
Oxydation von Alkohol u. Aether durch Ozon	329
Darstellung von Aethylchlorid, Methylchlorid, Amylchlorid	330
Nitroäthan, Aethylnitrosäure; Dibromnitroäthan	330
Dinitroäthylsäure	331
Isopropylalkohol; Isopropylderivate	332
Chlorbrompropylene	334
Propylenchlorhydrin	335
Normalpropylglycol	336
Glycerin	338
Glycerinderivate	339
Amylalkohol, Umwandlung in normalen Propylalkohol	341
Amylalkohol im rohen Holzgeist	342
Allylverbindungen gegen unterbromige Säure; Nitropropylen	343
Propargylverbindungen; Schwefelverbindungen der primären Butyl- alkohole	344
Isobutylalkohol, Oxydation	345
Secundärer Butylalkohol, Synthese, Derivate	347
Butyläther der Kiesels., Oxals., Oxaminsäure	349
Nitrobutan	350
Aethyl-Methyl-Carbinoläther; Amylenhydrat; Amylalkohol	351
Amylnitrit; Diäthylcarbinol	352
Hexylen; Diallylderivate	353
Dipropargylverbindungen	354
Dimethylisobutylcarbinol u. Heptylen	355
Diisopropylcarbinol; Methylhexylcarbinol	356
Ceten; Paraffin	357

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate :

Kohlenwasserstoffe gegen Hitze	359
Benzol, Constitution	360
Benzolderivate, Constitution	361
Zusammenhang substituierter Benzole, Phenole u. Aniline	363
Benzolvorlauf; Benzol, Dichte, Verhalten gegen Hitze	368

Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren	369
Isomere Benzolderivate; Dichlorbenzole	371
Pentachlorbenzol; Chlornitrobenzol; Dichlornitrobenzol	372
Brombenzol; Bromnitrobenzole	374
Dibrombenzole; Dibromnitrobenzole	375
Tetrabrombenzol; Nitrosobenzol	377
Dinitrobenzole	378
Nitroparachlortoluole; Metabromtoluol; Orthojodtoluol	382
Dinitrotoluol; Benzylchlorid gegen Wasser	383
Benzylchlorid und Toluol gegen Zink	384
Paradimethylbenzol	387
Brom- u. Chloräthylbenzol	388
Phenylbromäthyl; Cumol; Metaäthyltoluol	389
Paraäthyltoluol	390
Mesitylen	391
Allylbenzol; Carpen	393
Durol; Monochlorbutylbenzol; Phenylbutylen	394
Cymole	395
Isoterebenthen	397
Isoterebenthen, Terebenthen, Tereben	398
Terebenthenmonochlorhydrat; Terpene in Cymol	399
Höhere Homologe des Mesitylens	400
Naphtalin; Nitrosonaphtalin	402
Diphenyl	408
Diphenylenoxyd	407
Diphenylensulfid und -disulfid	409
Acenaphten; Acetylenaphtalin; Bromacenaphten	411
Phenyltoluol; Diphenylmethan; Diphenylmonochlormethan	413
Diphenylmethan; Fluoren	414
Diphenyläthan	415
Diphenylmonochloräthan-Derivate	416
Dimonobromphenyltrichloräthan	418
Dichlordiphenyläthylen	419
Stilben	420
Tolan; Benzyltoluole; Dinitrobenzyltoluole	421
Phenylxylol; Anthracen, Alizarin	422
Nitroanthracen; Phosen; Paranthracen	423
Phenanthren	424
Phenanthrenhydräre; Dimethylphenylmethan	425
Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$	428
Methylantracen u. Derivate	429
Methanthren	430
Dimethylphenyläthan u. Derivate	431
Ditolyläthylen; Diphenyltrichlorquarten	434
Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$; Diphenyldimethyläthan	435

Diäthylstilben; Tetramethylstilben	436
Diphenylbenzole	437
Chrysen und Derivate	438
Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$; Triphenylmethan	442
Diphenylmethylphenylmethan	445
Hexamethylisostilben; Isodinaphtyl	446
Dinaphtylmethan	447
Dinaphtylmonochloräthan	448
Triphenylbenzol; Diphenylphenylmethan	449
Tetraterebenten	451

Aromatische Alkohole :

Benzylalkohol; secundärer Aethylbenzolalkohol	452
Benzylsulfid	453

Phenole :

Phenole gegen salpetrige Säure	454
Phenol	457
Phenylsulfid (Thiobenzol) und Derivate	458
Diphenyldisulfid	459
Substituirte Phenole; Metachlorphenol; Chlornitro- u. Dinitrophenol	460
Bromphenole	461
Bromanisol; Dibrom- u. Dijodnitrophenol	462
Jodnitrophenole	464
Nitrophenole	465
Chlor- u. Bromdinitrophenol; β -Dinitrophenol	467
Bromderivate des Brenzcatechins; Resorcin aus Dinitrobenzol	468
Resorcin; Monojodresorcin	469
Nitrodijodresorcin; Hydrochinon	470
Pyrogallol	471
Xanthogallol	472
Phloroglucin	474
Chrysin, Tectochrysin	475
Kresole	476
Mono- u. Dinitrokresol	477
Orcin	480
Nitroorcine	481
Dibromnitroorcine; Monojodorcine	483
Aethylphenol; Bromnitronaphtol	484
Naphtylsulfide; Oxydiphenyl; Monobromalizarin	485
Purpurin	486
Purpuroxanthin	487
Anthraflavon; Chrysophansäure	488
Dimethoxylphenylmethan, Dioxyphenyltrichloräthan	489
Dinaphtole	490

Fluoresceïn	491
Dithymyltrichloräthan	498
Phthaläinorcin	495

Verbindungen der Alkoholradikale mit einigen Elementen :

Organische Selenverbindungen	496
Organische Siliciumverbindungen	497

Organometallverbindungen :

Aethylenzink	500
Organische Thalliumverbindungen	501
Quecksilbertolyle	502

Aldehyde :

Aldehyd : Fabrikation, Zersetzung, gegen Brom	508
Acetaldehyd gegen PCl_5 , gegen Acetylchlorid	504
Aldehyd gegen Amide	505
Chloralhydrat : Verhalten, Unreinheit	506
Chloral, physiologische Wirkung	507
Chloral gegen Brom, gegen Allylalkohol	508
Chloralhydrat gegen Schwefelwasserstoff	509
Chloral gegen Alkohole	510
Chloral gegen Xylidin	511
Acroleïn, Bildung	512
Acroleïndibromid; Crotonchloralhydrat; Valeral; Hexaglyoxalhydrat	518
Benzolinderivate	514
Hydrobenzol	515
Vanillin	519

Ketone :

Gechlorte Acetone; Pentabromaceton	522
Aceton gegen Ammoniak	528
Pinakolin	529
Phoron; Mesityloxyd	530
Diisopropylketon, Methylisopropylketon	531
Saberon	531
Aromatische Ketone, Reduction	532
Benzophenon, Reduction	534
Propiophenon; Nitroderivate des Tolyphenylketons	535
Oxydation der Tolyphenylketone	536

Campher :

Ngai-Campher	537
Monobromcampher	538
Oxydation des Camphers	539

Campher gegen Benzylchlorid und Zinkstaub	540
Chinone :	
Cörulignon	540
Anthrachinon ; Oxyanthrachinone	541
Phenanthrenchinon	544
Chrysochinon	545
Säuren der Fettreihe :	
Chloranhydride fatter Säuren, Darstellung	546
Oxydation fatter Säuren	546
Oxysäuren der Fettreihe, Oxydation	547
Aetherarten, Darstellung ; Aether der Mercaptane	548
Ameisensäure, Darstellung ; Glycodiformin	549
Sulfocarbonate	550
Cyankohlensäureäther	551
Isocyankohlensäureäther	554
Schwefelcyankohlensäureäther	555
Essigs. Ammoniak, Darstellung von neutralem	557
Tinctura ferri acet., Triacetate der Alkalien	558
Essigsäure ; Essigsäureäther	559
Methylthetin, bromwasserstoffs.	560
Cyanessigsäure und Derivate	561
Natriumessigäther gegen Isobutyljodid	562
Aethyldiacetsäure	563
Natriumessigäther und Derivate	564
Natriumessigäther gegen Chloroform	568
Glycols. Calcium	570
Oxalsäure ; oxals. Kalk	571
Oxalsäuremethyläther ; Propionsäure ; Dichlorpropionsäureäther	572
Chlorbrompropionsäuren ; α -Dibrompropionsäure	573
Lactid	576
Malonsäure	577
Dibrommalonsäure, Dioxymalonsäure	578
Brenztraubensäure	580
Tribrompyrotraubensäure	582
Acrylsäure	584
Acrylmilchsäure	586
Diacrylsäure	587
Acrylcolloide	590
Monobrombuttersäure	591
Monobromisobuttersäureäther ; Bernsteinsäure ; Succinylchlorid	593
Tribrombernsteinsäure	593
Crotonsäuren	594
Weinsäure. Traubensäure	597

Fumarsäure und Apfelsäure aus Glycerinsäure	598
Trimethylacessigsäure	599
Levulinsäure	604
Chlorangelactinsäure; Aethylmalonsäure; Itaconsäure	607
Acconsäure	609
Oxycitraconsäure und Citraweinsäure	610
Dimethyläthylacessigsäure	616
Leucinsäure; Dicitronsäure; α -Pimelinsäure	618
Meconsäure; Terebinsäure	619
Caprylsäure und Octylsäure	620
Amidocaprylsäure und Hydroxycaprylsäure	621
Tetramethylbernsteinsäure	622
Isocanoylsäure	628
Sebacinsäure	624
Ipomkinsäure, Identität mit Salicylsäure	625
Säuren im Rohpetroleum	627
Laurostearin; Moringasäure ist Oelsäure	628
Oel. Quecksilber; Pimarsäure	629

Aromatische Säuren:

Benzoä. Baryum gegen Schwefel; Orthobrombenzoësäure	631
Metabrombenzoës. Baryum	632
Dinitrobenzoësäuren	633
Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure	637
Nitrosalicylsäure	640
Jodsalicylsäure und Oxysalicylsäure	641
Jodoxy- und Jodparaoxybenzoësäure	643
Dioxybenzoësäure; Protocatechusäure; Gallussäure	644
Tannin; Thihydro-, Dithio- und Bromthihydrobenzoësäure	645
Parabromtoluylsäure	647
Phtalsäure aus Orthotoluylsäure, aus Anthrachinon	648
Isophtalsäure und Trimellithsäure aus Colophonium	649
Oxydationsproducte des Terpentins	650
Tere- und Isophtalchlorid	651
Schwefelverbindungen der isomeren Phtalsäuren	651
Phenylacessigsäure	652
Phloretinsäure	654
Nitrocuminsäure	655
Piperinsäure	656
Naphtalsäure	661
Diphenylcarbonsäure	663
Benzylsäure und Diphenylacessigsäure; Diphenylsäureäthyläther	665
Dibromdiphenylsäure; α -Benzoylbenzoësäure	666
β -Benzoylbenzoësäure; Dinitrobenzoësäure	667
Catechusäure; Catechugerbsäure	668

Oxycarbonsäuren	669
Sulfosäuren der Fettreihe :	
Aethylsulfinssäure	671
Aethylendisulfonsäure	672
Butylsulfosäure, normale	673
Aromatische Sulfosäuren :	
Gemischte Sulfone	674
Metadichlorbenzolsulfosäure	675
Amido- und Brombenzolsulfosäuren	675
Benzoldisulfosäure und Brombenzolsulfosäure	676
Brombenzolsulfosäure und -disulfosäure	677
Benzoldisulfosäure; Benzoltrisulfosäure	678
Toluolparasulfosäure; α -Parachlortoluolsulfosäure; Metabromtoluolsulfosäure	680
Aethylbenzolsulfosäuren	681
Dibenzylidisulfosäure; Benzyltoluoldisulfosäure	681
Sulfosäuren substituierter Aniline	682
Toluidinsulfosäuren; Amidotoluolsulfosäuren, Derivate; Amidosulfosäuren, Darstellung	685
Bromtoluolsulfosäuren, Derivate	686
Paramidoorthosulfotoluolsäure und Derivate	688
Paramidometasulfotoluolsäure und Derivate	694
Metatoluidinsulfosäuren	699
Orthotoluidinsulfosäure	700
Orthoamidoparasulfotoluolsäure	701
Toluyldiaminsulfosäure	706
Substituierte Phenolsulfosäuren	707
Dinitrosulphphenol; Metachlorphenolsulfosäuren	709
Nitrochlorphenolsulfosäure	711
Jod- und Bromnitrosulfophenol	712
Oxysulfobenzid	713
Bromsulfobenzoëssäuren	714
Sulfozimmtsäuren	715
Indigoschwefelsäure	717
Naphtylaminsulfosäuren	718
Anthrachinonsulfosäure	719
Amine der Fettreihe :	
Mono- Di- und Trimethylamin	719
Aethylamin und Triäthylamin gegen Methylenjodid	720
Diacetonamin	721
Aromatische Amine :	
Anilin und Homologe in Steinkohlentheerölen	721

Synthese aromatischer Monamine	721
Ammoniakderivate des Benzols	723
Metachloranilin ; Chlornitroanilin	723
Dichloranilin	724
Derivate gebromter Aniline	725
Bromaniline	726
Bromnitroanilin ; Bromnitroamidobenzol ; Dibromnitranilin ; Nitroanilin	728
Dinitroanilin ; Methylanilin	729
Dimethylanilin und Phenol gegen salpetrige Säure	730
Aethylanilin gegen salpetrige Säure	732
Anilin gegen Methylenjodid	733
Nitrodiphenylamine	734
Methyldiphenylamin gegen salpetrige Säure	736
Aethenyldiphenyldiamin	737
Trichloracetanilid	738
Oxyacetanilid und Oxyacettoluidin	739
Nitroxysulfobenzidanilid	739
Benzonitrilide	741
Nitrobenzanilid und toluidid ; Dinitrobenzanilid	742
Quecksilberacetanilid	743
Mercuridphenylammonchlorür	744
α -Phenylendiaminderivate	745
Paradiamidobenzolderivate	746
Dichlorphenylendiamin ; Toluidine	747
Metatoluidin	748
Paratoluidinbest. neben Orthotoluidin	750
Oxäthentoluidin	751
Vinyltoluidin	752
Parachloramidotoluole ; Metabromtoluidin	753
Nitrotoluidin	754
Mono- und Dinitroacettoluidid	755
Toluyldiaminderivate	756
Fuchsin ; Tribensylamin	757
Naphtylamin ; Nitronaphtylamine und Nitrilide	758
Nitroacetnaphtalide	759
Mononitrobenzonaphtylamide	761
Diamidonaphtaline	762
Amidodiphenyl	763
Carbazol ; Safranin	765
Azitiabasen- und Indigo-Metalldoppelsalze	766
Chrysenin ; Paraanisidin	766
Benzoylamidophenole ; Amidokresol	768

Diazo- und Azoverbindungen :

Constitution der Diazoverbindungen	770
--	-----

Diazoverbindungen substituierter Toluole gegen Wasser	770
Diazoxy- und Isodiazoxybenzoësäure	771
Diazoamidoverbindungen	772
Bildung von Azoverbindungen	772
Azodinaphtyldiamin; azobenzoës. Silber; Dinitroazobenzoësäure	773
Metazoxybenzoësäure; Metadiamidodiphenensäure	774

Nitrile :

Structur der normalen Nitrile	775
Knallquecksilber gegen Anilin	776
Aethylglycolsäurenitril; Leucinsäurenitril	777
Hydroxycaprylsäurenitril und -amid und Amidocaprylsäureamid	778
Benzonitril; Nitro- und Amidobenzonitrile	779
Tropäolumöl und Lepidiumöl sind α -Toluylsäurenitril	780
Nasturtiumöl-Phenylpropionsäurenitril	781
Cyanderivate des Diphenyls	782

Cyanamid und Verwandtes :

Cyanamid aus Sulfoharnstoff	782
Verhalten des Cyanamids	783
Dicyandiamidin	787
Melam, Ammelid, Mellonkalium, Cyamelursäure	790
Melaminargentnitrat; Thioprussiansäuren	791

Urethane :

Urethan und Oxamäthan gegen Säurechloride	792
Aldehyde gegen Urethane	793
Quecksilberphenylxanthogenamid	797

Harnstoffe, Sulfoharnstoffe, Senföle :

Sogenannte Carbamidole sind Carbamide	797
Phenylharnstoff; Amylsulfoharnstoff; Melanilin	798
Trichloracetylharnstoff	798
Succinyldiharnstoff	799
Diargentbiuret	800
Ureide der Brenztraubensäure	801
Sulfoharnstoffderivate	802
Derivate von Thioharnstoffen	803
Sulfoharnstoff-Oxalsäureäther	804
Chlorphenylsulfoharnstoff; Di-p-chlorphenylsulfoharnstoff	805
Schwefelharnstoffbenzoësäure	807
Entschwefelung der Senföle	808
Löffelkrautsenföl	809
Butylsenföle	810
Crotonylsenföl	811

Glycolylsulfobarnstoff, Senfölessigsäure	812
Isocyanphenylchlorid	813

Guanidine :

Guanidin aus Rhodanammonium	815
Guanamin	817
Salzs. Guanidin-Sarkosin	820
Dibenzoylharnstoff aus Guanidin	821
Nitrosulfo- und Nitrocarbanilide	821
Diphenylguanidin	822
Ditolylguanidin	823
Carbodiphenylimid	824
Tetraphenylguanidin und polymeres Diphenylecyanamid	826
Dissociation des α -Triphenylguanidins	831

Harnsäure und Verwandtes :

Sarkosinharnsäure; Oxamethanuranat	832
Allophan-, Oxalur- und Alloxansäure	833
Propyl-Allophanat und Urethan	834
Parabansäure und Homologe	835
Parabans. Salze	836
Oxalura. Kalium	837
Oxaluramid; Dimethyloxalursäureamid	838
Alloxanthin, Murexid; Kreatin, Benz kreatin	839
Methylhydantoinsäure	840, 843
Harnstoffbildung im Thierkörper	841
Allantoïn	843
Isoalloxansäure	845

Amide sonstiger Säuren :

Isäthionsäureamid	846
Oxaminsäure und deren Aether	847
Sulfooxaminsäureäther	848
Phenylenoxaminsäure	848
Monochloroxaläthylin	849
Monochloroxalmethylin; Butyramid	850
Leucinvorkommen; Isononylamid	851
Hexamethyldiamidobenzoesäure	852

Organische Phosphorverbindungen :

Phenylphosphin	853
Phosphenylsäure	855
Phosphenylige Säure	856
Trimethylphosphin	858

Alkaloide :

Coniin; Chinin; Cinchonin	860
Morphin; Veratrin; Strychnin	861
Brucin; Codein	862
Morphin	863
Codein	864
Narcein	865
Morphin; Cinchona calisaya	866
Chinin	867
Cinchonin und Säuren durch Oxydation	868
Cinchonidin	873
Chinamin; Chinabasen	874
Strychninderivate	875
Digitalisstoffe	876
Ergotin; Leichenalkaloïd	877

Kohlehydrate; Glycoside :

Schweizer'sches Lösungsmittel; Stärke	878
Dextrin	880
Glucose; lösliche Stärke	881
Rohrzucker	882
Isomeres der Saccharose	883
Maltose; Mannit	884
Mannitan	885
Inosit	886
Amygdalin	887
Laurocerasin; Coniferin	888

Eiweißkörper :

Eieralbumin in Verbindung mit Säuren; Blutfibrin	889
Eiweiß; Casein	890
Albumine; Blut; Hühnereiweiß	891
Eiweiß gegen Chloral	892

Pflanzenchemie :

Ammoniakaufnahme	892
Stickstoff im Boden; Vegetationsversuche	894
Respiration; Lichteinfluss; Protoplasma; Gummibildung	895
Keimen; Pflanzenaschen; Umwandlung des Alkohols; Wirkung des Camphers	896
Wirkung der Gerbsäure, des Rhodanammoniums	897
Huminsäure; Chlorophyll	897
Santonsäure	898
Chrysophansäure, Emodin; Aloin	899

Kosin	900
Gentisin; Peucedanin; Oroselon	901
Ostruthin	902
Parabuxin; Lupulin	903
Zuckerrübe; Kastanie	904
Weintrauben; Gerbsäure in Hölzern; Spitzkeimer	905
Jutefaser; Posidonia oceanica	906
Wicken; Safran; Rhabarber, Senf, Curcuma	907
Pfeffer; Zimmt- und Cassiarinde	908
Tabak	908
Thee	909
Opium; Chinarinde	910
Coca; Amygdalin; Mohn; Angustarinde	911
Jaborandi; Veratrum viride; Kawawurzel; Aconitin	912
Pareira Brava; Cannabis indica; Amarantaceen; Ricinusblätter	913
Ampelopsis hederacea; Coptis trifolia; Gelsemium sempervirens; Neottia Nidus avis; Rosa rubiginosa	914
Roskastanie, Pilzbestandtheile	914
Farbstoff des Brandpilzes, des Krappa, von Bixa orellana	915
Hämatoxylin; Xylindeln	915
Pflanzeneinfuse gegen Chloroform	916
Extract von Süßholzwurzel, von Paullinia sorbilis	916
Ergotin, Mutterkorn	916
Extract von Vanille, von Colombo, von Blauholz	916
Sarsaparilla; Saft der Kreuzbeeren, der Agave americana	917
Syrupus amygdalarum; Muscatnußöl	917
Eucalyptusöl; Pfeffermünzöl	918
Weihrauch; Calmusöl; Dillöl	919
Öel der Wurzel von Spiraea ulmaria, von Ledum palustre	920
Öel des schwarzen Senfs; Ricinusöl	920
Öel der Nux vomica, der Reiskeime	921
Japanisches Wachs; Benzoëharz, Tolubalsam	921
Colophtalin und Derivate	921
Podophyllumharz; Benzoëharz	922
Scammonium, Scammonin; Kauri-Gummi	923

Thierchemie :

Einfluß kalk- und phosphorsäurearmer Nahrung	924
Einfluß des Kochsalzes auf die Ernährung	924
Fettbildung; Verdauung	925
Leimnahrung; Magensaftsäure; Verdauungsproduct durch Pankreas; erstickende Bergwerksluft	926
Knochenphosphat	927
Knochen; Eisen des Blutes und der Milch	928
Blut	929

Fleisch; Milchcasein	931
Milch	932
Butter; Harnfarbstoffe	934
Pankreasverdauung; Paranitrotoluol im Thierorganismus	935
Harn	936
Nachgeburten von Pferden	939
Colloïdin; Concrement; Stör-Darmstein	940
Leberfunctionen; Glycocholsäure	940
Cerebrin; Lecithin; Lachssperma	941
Wollfett; Bienenwachs	942
Schlangengift; Fledermausexcremente; Bienen	943
Pepsin	944
Pankreatin; Atomgewicht, Isomorphismus und physiolog. Wirkung	945
Alkohol; Chloral; Jodkalium	946
Calomel; Digitalin; Chinolin- und Pyridinbasen	947

Gährung und Fermente :

Alkoholgährung	948
Alkoholgährung des Milchsuckers; Gährung der Früchte	950
Fermentwirkung; Fermententwicklung; Hefe	951
Fermentpilze	952
Faulen der Eier; gährungswidrige Körper	953

Analytische Chemie.

Allgemeines :

Analytische Notizen; Wägen	954
Glasgefäße; Schwefelammoniumniederschlag	955
Brom; Pyrogallussäure	956
Schwefelsäure und Chlorbestimmung; chroms. Kalk-Kali	957
Alizarin; Chamäleonlösung; Oxalsäure; Legirungen	958
Bestimmung von Metalloxyden	959
Gesteinsanalyse	960
Analyse von Industrieproducten	961
Bodenanalysen	962

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen :

Bestimmung des gelösten Sauerstoffs	963
Ozonbestimmung	964
Wasseruntersuchungen	965
Schwefelbestimmung	967
Bestimmung von Schwefelverbindungen	969
Selenige Säure, tellurige Säure	970

Jodbestimmung	970
Stickstoffbestimmung; Salpetersäurenachweis	971
Ammoniakbestimmung	972
Phosphorsäurebestimmung	973
Arsen-Bestimmung u. -Nachweis	976
Antimon, Nachweis u. Bestimmung	977
Thierkohle - Analyse; Kohlensäurebestimmung	977
Kaliumbestimmung	978
Alkalien, Alkalicarbonats	979
Natriumsulfat; Lithium	980
Cäsium; Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium	981
Thonerde; Eisen	983
Phosphor, Kohlenstoff im Eisen	985
Silicium, Graphit im Eisen	986
Mangan im Eisen	987
Zinkbestimmung	988
Cadmium	989
Kupfer	992
Schwefelblei; Blei; Thallium	996
Zinnsalz; Titansäure; Vanadin	997
Silber	998
Gold	1000

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen :

Elementaranalyse	1001
Blausäure, Cyanverbindungen; Cyankalium	1004
Chloroform; Alkohol	1005
Amylalkohol; Glycerinprüfung	1006
Nitroglycerinanalyse	1007
Acetylbestimmung; Essigsäurebestimmung	1008
Essigs. Blei; essigs. Kalk	1009
Mineralsäuren im Essig	1010
Seifenanalyse; Prüfung von fetten Oelen	1011
Acetylen; Kohlenwasserstoffe; Wasser im Paraffin	1013
Anthracenbestimmung	1014
Phenolreactionen	1015
Paratoluidin neben Orthotoluidin	1016
Erkennung der Theerfarbstoffe	1017
Prüfung gefärbter Stoffe; Unterscheidung von Safranin u. Magen- tafuchsin	1018
Berlinerblau; Anilinblau; Indigo	1019
Erkennung von Alkaloiden	1020
Chinaalkaloide; Bestimmung des Chinins in Chinarinden	1021
Prüfung des Chinins auf Morphin; Morphineabscheidung	1022
Morphinreactionen	1023

Reactionen von Narceïn, Atropin, Veratrin, Morphin	1024
Digitalin; Aloë u. ähnliche Bitterstoffe	1025
Traubenzuckerbestimmung	1027
Optische Zuckerbestimmung	1028
Rohrzucker; Zucker in Rüben	1029
Zuckerasche; Fehling'sche Kupferlösung	1030
Stärkebestimmung	1030
Faserstoffe; Nachweis von Baumwolle	1031
Weinsäure, Citronensäure, Traubensäure in Fruchtsäften	1032
Gerbsäurebestimmung	1033
Oele	1038
Copaivabalsam; Storax	1039
Arzneimittelprüfung; Kaffee, Thee	1040
Leinöl; Senfmehl	1043
Weinuntersuchung	1044
Kirschwasser	1047
Bier; Milch	1048
Butter; Brod	1050
Roggenmehl; Glycogen	1051
Harnstoff	1052
Jod im Urin; Chinin im Urin	1054
Blut im Harn; Blutflecken	1055
Albuminbestimmung	1055
Albumin, Pepton, Paraglobulin im Harn	1056
Oxalurs. u. parabans. Salze	1056
Freie Säure im Magensaft; Pepsin; Verdauungsfermente	1057
Apparate	1058

Technische Chemie.

Metalle, Legierungen :

Goldlegierungen; Amalgamation von Silbererzen	1064
Legierung von Platin u. Iridium	1065
Pattinsoniren	1067
Wismuth	1067
Kupfer : Gewinnung, Legierungen	1071
Phosphorbronze; Aluminium - Silber - Kupferlegierung; eisenhaltiges Messing	1077
Thonerdereicher Magneteisenstein	1078
Kupferhaltiges Eisen; Wärmecapazität von Eisen u. Schlacken	1079
Spiegeleisen; Silicium im Eisen	1080
Gase im Eisen	1082

Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen; Eisengranalien	1084
Puddeln	1085
Roheisen in Schmiedeeisen u. Stahl	1086
Zusammensetzung eines Eisens; brüchiges Schmiedeeisen	1087
Bessemerstahl; Stahl durch Cementation	1088
Ätzen von Eisen u. Stahl	1090
Galvanoplastik	1092
Schwärzen von Zinkblech; chlorhaltige Metalle	1095
Abschrecken glühender Metalle	1096

Metalloide; Säuren, Oxyde, Salze :

Ozon	1096
Speisewasser u. Kesselstein; kohlen. Wasser	1097
Auflösen von Salzen	1097
Chlorbereitung	1098
Chlorkalk	1100
Jod aus Phosphoriten	1101
Schwefelgewinnung	1102
Schwefelsäurefabrikation	1103
Reinigung der Schwefelsäure von Arsen	1106
Concentration der Schwefelsäure; Wirkung derselben	1107
Borsäuregewinnung	1108
Potasche aus Wolle	1111
Soda	1111
Natronsalpeter; Wasserglas	1116
Ultramarin	1116
Goldbronze (wolframs. Wolframoxyd-Alkali)	1118
Bleiweiße	1119

Explosive Körper; Zündmassen :

Sprengmittel; Schießpulver	1119
Accéléromètre	1120
Accélérographe	1121
Schießpulver	1122
Schießbaumwolle; Nitroglycerin	1123
Bleipikrat für Zündhütchen	1124

Mörtel; Thonwaren; Glas :

Mörtel	1125
Gypserhärtung	1126
Cemente	1128
Feuerfester Thon	1130
Backsteine; Bisquit; Mosaik	1132
Glasfabrikation	1133
Entglasung von Glas	1135

Glasfärbung	1136
Glasgespinnst; Spiegel	1138
Email	1139
Agriculturchemie; Dünger; Desinfection :	
Ackerboden	1139
Vulkanische Gesteine als Dünger; Rheinschlamm	1142
Zersetzung stickstoffhaltiger organ. Substanzen	1143
Wollabfälle zu Düngeswecken	1144
Guano; Phosphorsäuredünger	1145
Kainitdünger; Braunkohlenabfälle	1147
Canalwässer; Cloakenmassen	1148
Erntezeit von Klee u. Raps; gelbstüchtige Reben	1149
Bakterien u. Fäulniß	1150
Calciumphosphat u. Fäulniß; Desinfectionsmittel; Theeröl gegen In- secten, gegen Fäulniß	1151
Carbolsäure; Chloral	1152
Animalische Nahrungsmittel u. Abfälle :	
Conservirung von Nahrungsmitteln	1152
Conserviren von Fleisch	1153
Fleischextract	1156
Condensirte Milch	1158
Verschiedene Milcharten, Kindernahrung	1159
Butter, Kunstbutter	1160
Fett	1161
Glycerin	1162
Gerberei	1163
Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle :	
Mehl; Backpulver	1164
Kartoffeln	1165
Gemüse; Olivenöl	1166
Reinigung der Zuckersäfte	1167
Knochenkohle	1170
Thierkohle	1171
Dicksaft	1171
Melassebildung; Asche von Producten der Zuckerrfabrikation	1172
Malz, Bier, Wein	1173
Bier; Prüfung, Brauerei	1174
Wein : Zusammensetzung italienischer	1174
Weinprüfung	1175
Wein : Klären, Schönen, Conserviren	1178
Most	1179
Maische	1180

Kirschwasser	1181
Schnelleessigfabrikation	1182
Holzgeist; Feigenkaffee; Kaffeeälschungen	1185

Heizung und Beleuchtung :

Holzkohlen	1185
Lignit	1186
Steinkohlen	1187
Russische, japanesische Kohlen	1188
Briguettes; Feuerungen	1189
Petroleum; Mineralschmieröl	1190
Erdharz; Paraffin	1191
Leuchtgas; Gaswasser	1192
Lawing'sche Masse	1193
Verbrennung von Gas	1194
Flamme	1195

Harze, Lacke, Firnisse :

Gutta-Percha; Schellack	1196
Schellackfirniß; Leinölfirniß	1197
Harze	1198

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei :

Holzconservirung	1198
Vegetabilische Gespinnstfaser	1199
Jute	1200
Gombofaser	1202
Papier	1203
Chemische Reinigung (Entkletten) der Wolle	1204
Bleichen von Wollengeweben	1205
Beschweren von Seide; Appreturmittel	1206
Beizen	1207
Vandykeroth; Chromgelb	1208
Chromgrün	1209
Barytgrün; Mineralblau	1210
Berlinerblau; Vertheilung von Farben	1211
Orcellefarben; Krappfarben	1212
Künstliches Alizarin und Krapp; Türkischrothfärberei; Zinkküpe	1215
Lackmus; Mercaptanfarben	1216
Färben mit Anilinfarben; Goldlack	1217
Anilinschwarz	1218
Aniligran; Naphtalinfarbe	1220
Alizarin, künstliches; Cörlignon	1221

Reactionen auf Farbstoffe	1222
Färben der Federn; Färben in Schattirungen; Anilintinte	1228

Photographie :

Photographie bei künstlichem Licht	1224
Weisse brillante Photographien; gelbe Flecke	1225
Photocopirverfahren	1225
Photostereotypplatten	1226

Mineralogie.

Allgemeines :

Mineralchemie; Sachsen; Indium in Erzen; erzbegleitende Mineralien	1227
--	------

Elemente :

Sulfuricine	1227
Schwefel; Graphit; Diamant; Tellur	1228
Arsen; Wismuth; Zinn; Kupfer; Silber	1229
Platin; Eisenplatin; Gold; Tellurwismuth	1230

Telluride, Selenide, Arsenide, Arsenosulfuride, Sulfuride :

Tellurwismuth	1230
Hessit; Tetradymit; Altit; Petzit; Sylvanit; Calaverit	1231
Tellurwismuthsilber; Selenblei; Selenwismuthglanz; Speiskobalt	1234
Arsenkies; Arsenschwefelnickel	1235
Eisenkies; Antimonglanz; Wismuthglanz; Weisskupfererz	1236
Bleiglanz; Silberkupferglanz; Zinkblende; Kupferkies	1237
Buntkupfererz; Schirmerit	1238
Cosalit (Rezbanyit); Melanglanz; Enargit, Famatinit, Jamesonit	1239
Luzonit (Guayakanit)	1240
Dufrenoyzit	1241

Oxyde (RO_3 ; RO_2 ; R_2O_3 ; R_2O ; $RO + R_2O_3$) :

Meymacit	1241
Zinnstein; Rutil; Brookit, Asmanit; Tridymit	1242
Quarz (Amethyst, Rauchtopas, Katzenauge, Hornstein, Passyit, Fulgurit)	1243
Opal, Kieselsinter	1245
Wismuthocker; Eisenglanz; Brauneisenstein; Beauxit; Eis	1246
Spinell; Magnochromit	1247
Kupfermanganerz	1248

Silicate :

Thonerdesilicate; Wollastonit; Hypersthen; Anthophyllit	1248
Strahlstein; Olivin; Willemit; Andalusit	1249
Feldspathe (Orthoklas, Oligoklas, Albit, Andesin, Labrador, Anorthit, Loxoklas, Tschermakit)	1249
Leucit; Granat	1255
Cordierit; Epidot; Babingtonit	1256
Gehlenit; Orthit; Allanit; Milarit	1257
Glimmer	1258
Sericit; Apophyllit; Chrysotil, Antigorit, Marmolit	1259
Carit	1260
Kaolin	1261
Halloysit	1263
Bol; Zeolithe (Seebachit, Phillipsit, Gismondin, Foresit, Pollux, Raut)	1264
Vermiculit, Sterlingit, Culsageeit, Hallit	1266
Knochlor; Ripidolith; Phäactinit	1267
Strigovit; Allophit	1268
Grochait; Neolith; Grünerde	1269

**Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Vanadinen, mit
Fluoriden :**

Guarinit; Datolith	1269
Ardenit (Dewalquit); Topas	1270

Titanate; Molybdate; Wolframate :

Titaneisen	1270
Molybdänblei; Wolfram, Scheelit	1271

Phosphate; Arseniate :

Phosphorit	1271
Apatit; Kalkphosphate; Koprolithe	1272
Kararfeit; Wapplerit; Rosolith	1273
Cabrerit; Rhagit; Skorodit (Jogynait)	1275
Miriquidit	1276

Carbonate; Nitrate; Borate; Sulfate; Sulfate mit Carbonaten :

Aragonit; Kalkspath; Wismuthspath	1276
Rivotit	1277
Salpeter; Ludwigit	1278
Launarkit; Caledonit	1279
Glauberit; Schwerspath; Anhydrit, Gyps	1280
Bittersalz; Polyhalit; Guanovulit	1281
Etringit; Leadhillit (Maxit)	1282
Fluorspath; Thomsenolith; Atakamit; Steinsalz; Huantajayit	1283
Wheelerit; Duxit	1284

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel :

Pseudomorphosen einer Magneteisenlagerstätte	1284
1. Serpentin	1285
2. Brucit, 3. Magnetkies, 4. Dolomit	1287
Silber; Fassait; Strahlkies; Quarz	1288
Hyalith; Serpentin und Fassait; pseudomorphe Masse	1289
Chlorophyllit, Praseolith, Aspasiolith, Gigantolith, Fahlnit, Pyrargillit, Pinit	1290
Palagonit, Bol, Mesotyp; Phillipsit; Bitterspath	1290
Steinsalz	1291
Versteinertes Holz	1292

Chemische Geologie.**Allgemeines; Mikroskopie; Topographie; Erzgänge :**

Verwitterung; Felsenschliffe; säulenförmige Absonderung	1293
Blitzröhre; Oolithe; Einschlüsse; Mikroskopie	1294
Topographie; Gangmineralien	1295

Krystallinische Schiefer und metamorphische Gesteine :

Thonschiefer; Gneisse	1296
---------------------------------	------

Altkrystallinische und ältere Eruptivgesteine :

Granit	1297
Granitporphyr; Eudialytsyenit; Hemithrène	1298
Eklogit	1299
Porphyr	1301
Felsit, Pechstein; Epidiorit, Proterobas, Leucophyr, Diabas, Lamprophyr	1302
Diabase	1303
Melaphyre	1305
Dioritporphyr, Weichstein	1306

Jüngere Eruptivgesteine :

Feldspath- u. Nephelinbasalte u. s. w.	1306
Noseanandesit, Isenit	1307
Andesit, Rhyolith, Trachyt	1308
Anamesit; Basalt	1311

Laven :

Bimsstein	1312
Vulkanische Asche	1313

Sedimentgesteine :

Gyps; Kalkstein; Pinolith	1314
-------------------------------------	------

Emanationen :

Solfataren; Eruptionsproducte	1315
Brunnenschachtgase	1316

Wasseruntersuchungen :

Ostsee, Nordsee	1316
Holländische Meeresarme	1317
Salzgehalt im Meereise	1319
Steinsalzbildung; Seewasser	1320
Bitterseen	1321
Nilabsatz	1323

Quellenwässer :

Deutsche	1324
Oesterreichische	1327
Ungarische	1328
Italienische	1330
Französische	1331
Englische	1332
Russische; Griechische; Persische	1335
Amerikanische	1336

Meteoriten :

Allgemeines	1340
Italienische	1343
Französische	1344
Spanische	1344
Englische	1345
Russische	1345
Amerikanische	1347



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist	bedeutet :	The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.
Ann. Chem. Pharm.	"	Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. Chem.	"	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. chim. phys.	"	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Ann. min.	"	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. néerland.	"	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumbauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	"	Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
Berg. Hütt. Ztg.	"	Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.
Berl. Acad. Ber.	"	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Deutsch. ch. Ges. Ber.	bedeutet :	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Bull. soc. chim.	"	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.
Chem. Centr.	"	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	"	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	"	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	"	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	"	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.
Gazz. chim. ital.	"	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

- Jahrb. geol. Reichsanst.** bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.
- Jahrb. Min.** bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
- Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.** bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
- Instit.** „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
- J. pr. Chem.** „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.
- Land. geol. soc. Q. J.** bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.
- Land. R. Soc. Proc.** bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.
- Min. Mitth.** bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.
- Monit. scientif.** bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat.** „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm.** „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N. Rep. Pharm.** „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans.** „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.
- Pogg. Ann.** „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.
- Rep. Br. Assoc.** „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** „ Pharmaceutische Zeitschrift für Russland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.
- Sill. Am. J.** bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — New-haven.

XXXVIII

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daß von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil.



In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten Atomgewichte :

Aluminium	Al=27·4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79
Baryum	Ba=137	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=9·2 ¹⁾	Kupfer	Cu=63·4	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=92·5	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87·6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Calcium	Ca=40	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cerium	Ce=92	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35·5	Niobium	Nb=94 ²⁾	Uran	U=240
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=200	Vanadium	V=51·3 ³⁾
Didym	Di=95	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	Er=113·7	Platin	Pt=198	Wolfram	Wo=184
Fluor	F=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=59·7
Gold	Au=196	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Ihmenium	Il=105	Rubidium	Rb=85·4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113·4 ²⁾	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

¹⁾ Beryllerde = BeO. — ²⁾ Indiumoxyd = In₂O₃. — ³⁾ Niobiumchlorid = NbCl₅. —
⁴⁾ Vanadinsäure = VO₃.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maasse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden“. (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung großer Buchstaben.)

Längenmaasse :

Kilometer	km
Dekameter	dkm
<i>Meter</i>	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaasse :

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdc
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaasse :

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder <i>Liter</i>	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte :

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
<i>Gramm</i>	g
Decigramm	dgg
Centigramm	cgg
Milligramm	mg.

Sonstige Maasseinheiten :

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Proc.	Procent
Prom.	Promille.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

C. Hintze (1) hat die nach Baeyer (2) aus *Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserabspaltung entstehenden Verbindungen* krystallographisch untersucht. *Ditolidichloräthan* $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (3). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniß : $a : b : c = 0.77545 : 1 : 1.8783$. Axenschiefe : $a c = 99^\circ 48.8'$. Beobachtete Flächen : ∞P , $0 P$, $+ P$, P_{∞} . Die Krystalle sind farblos bis gelblich, ziemlich durchsichtig und tafelartig nach der Basis ausgebildet; Prisma und Hemipyramide sind von nahezu gleicher Ausdehnung; das Klinodoma kommt seltener vor; die Flächen, namentlich diejenige der Hemipyramide, sind häufig gewölbt. Die optischen Axen, von denen eine durch die Basis sichtbar ist, liegen in der Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist mäßig stark und positiv. Nach einer Messung mit dem Groth'schen (4) Stauroskop macht die Axe der kleinsten Elasticität für weißes Licht in der Symmetrieebene mit der Basis einen Winkel von $76^\circ 4'$. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen mißt in Luft für

(1) Pogg. Ann. 153, 265 bis 281. — (2) Jahresber. f. 1872, 357; f. 1873, 350; dieser Bericht bei aromatischen Verbindungen. — (3) Siehe diesen Bericht bei aromatischen Verbindungen. — (4) Jahresber. f. 1871, 5.

roth $85^{\circ}19'$, für gelb $85^{\circ}5'$, für grün $84^{\circ}35'$, wobei zur Erzeugung des einfarbigen Lichts eine Lithium-, Natrium- und Thalliumflamme angewandt wurde. Schmelzpunkt 89° . — *Diphenyltribromäthan* $\text{CBr}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniß : $a : b : c = 1.21416 : 1 : 0.60483$; $ac = 100^{\circ}31.0'$. Vorkommende Flächen : ∞P , ∞P_2 , $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, $P\infty$, $4P\infty$. Die gelblichen durchsichtigen, bis zu 6 mm langen Krystalle, sind theils nach dem Orthopinakoïd, theils nach der Symmetrieebene dünntafelartig ausgebildet. Die an allen untersuchten Krystallen vollzählig auftretenden Flächen sind ziemlich glatt und glänzend. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene, durch das Aethapinakoïd ist eine Axe sichtbar. Die Doppelbrechung ist schwach und positiv. Nach Stauroskopmessungen bildet die Axe der größten Elasticität in der Symmetrieebene mit der Querfläche für roth $12^{\circ}16'$, für gelb $11^{\circ}13'$, für grün $9^{\circ}51'$. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft wurde gefunden für roth $111^{\circ}17'$, für gelb $111^{\circ}0'$, für grün $109^{\circ}23'$. Schmelzpunkt 89° . — Das *Diphenyltrichloräthan* (2) konnte noch nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden und ist wahrscheinlich mit der vorbesprochenen Verbindung isomorph. — *Diphenyldichloräthylen* $\text{CCl}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (3). Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniß : $a : b : c = 1.3367 : 1 : 1.7588$; $ac = 119^{\circ}46'$. Beobachtet wurde $0P$, $\infty P\infty$, $\frac{1}{2}P\infty$, $+P$, $+\frac{2}{3}P$, $+2P4$. Die gelblichen durchsichtigen, 2 bis 3 mm langen Krystalle sind nach der Symmetriearie ausgeöhnt, spaltbar nach der Basis und Zwillinge nach derselben. Am Zwillling ist $\infty P\infty : \infty P\infty = 120^{\circ}28'$, $\frac{1}{2}P\infty : \frac{1}{2}P\infty = 80^{\circ}36'$. Die Doppelbrechung ist mäßig stark und negativ. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene, fast normal zur Basis, und die erste Mittellinie senkrecht zur Symmetriearie. Das Innere des Krystalls ist stets erfüllt mit Zwillingslamellen, so daß die Interferenzerscheinungen der

(1) Jahresber. f. 1873, 379. — (2) Jahresber. f. 1872, 358. — (3) Jahresber. f. 1873, 378.

um der spitze scheinbare
gelb $30^{\circ}50'$, grün $31^{\circ}12'$
punkt 79° . — *Diphenyldi-*
stallsystem : monoklinisch.
 0.42465 ; $a c = 105^{\circ}21.7'$.
ist kleinen farblosen durch-
ma dünnsäulenförmig aus-
eht senkrecht zur Symme-
neigt als die Kante des
sche ist eine Axe sicht-
monobromphenyltrichloräthan
n : rhombisch. Axenver-
31. Die farblosen durch-
h unter Vorherrschen des
midenflächen analog einer
wechselnden Octanten aus-
Basis ist die Ebene der
e erste Mittellinie, so daß
n Luft sichtbar sind, und
n wurde für roth $61^{\circ}36'$,
elbrechung ist stark und

— *Dimonochlorphenyldi-*
rystalsystem : rhombisch.

Axenverhältniß : $a : b : c = 0.42456 : 1 : 0.51222$. Beobach-
te Flächen : ∞P , $\infty \tilde{P}^{2/3}$, $\infty \tilde{P}^{4/3}$, $\infty \tilde{P}^{\infty}$, $\tilde{P} 2$, $\frac{1}{2} P$, $\frac{4}{3} \tilde{P}^{2/3}$,
 $\frac{1}{3} \tilde{P}^{4/3}$, $8 \tilde{P} 16$. Die Ebene der optischen Axen ist das Brachy-
pinakoid, die erste Mittellinie die Brachydiagonale. Die Doppel-
brechung ist mäßig stark und positiv, die Dispersion der Axen
sehr beträchtlich. Der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft
beträgt für roth $33^{\circ}32'$, gelb $34^{\circ}28'$, grün $38^{\circ}57'$. Schmelzpunkt
 89° . — *Dimonobromphenyldichloräthylen* $\text{CCl}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ (1).
Krystalsystem : rhombisch. Axenverhältniß : $a : b : c =$

(1) Siehe bezüglich dieses Körpers den speziellen Theil bei aromatischen Verbindungen.

0.42106 : 1 : 0.52060. Beobachtete Flächen : ∞P , $\infty \bar{P}^{8/7}$, $\infty \bar{P}^{4/7}$, $\infty \bar{P}^\infty$, $1/1 \bar{P}^\infty$, $\bar{P} 2$, $1/4 \bar{P}^{1/2}$. Die Krystalle sind vom selben Habitus und haben dieselbe Streifung wie diejenigen des analogen Chlorkörpers; nur sind sie alle viel kleiner. Die optische Axenebene ist die Basis, die erste Mittellinie die Brachydiagonale. Die Doppelbrechung ist mäßig stark und positiv, die Dispersion der Axen sehr bedeutend. Der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth $37^\circ 28'$, gelb $34^\circ 22'$, grün $29^\circ 31'$. Schmelzpunkt 119 bis 120° . — *Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan* (1) $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Cl})_2$ oder $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{NO}_2\text{Cl})$. Krystallsystem : monoklinisch. Axenverhältniß : $a : b = 1.3104 : 1$, $ac = 110^\circ 35'$. Flächen : ∞P , $\infty P 50$, $0 P$. Die dunkelgelben Krystalle sind ziemlich durchsichtig, kurz prismatisch, kaum bis 1 mm lang. Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene. Die Axe der größten Elasticität bildet darin mit der Querfläche einen Winkel von beiläufig $28^\circ 22'$ und ist die erste Mittellinie. Doppelbrechung stark und negativ. Dispersion $\rho < v$. Der spitze scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft wurde annähernd zu 58° bestimmt. — Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Krystallform und chemischer Constitution hebt Hintze die folgenden Gesetzmäßigkeiten hervor. Das Diphenyldibromäthan und das Diphenyltribromäthan sind beide monoklinisch und es sind die Winkel der Prismenzone bei dem Eintritt eines weiteren Bromatoms unverändert geblieben :

	$a : b : c$	ac	$p : p$
$\text{CBr}_2\text{HCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$1.2221 : 1 : 0.42465$	$105^\circ 21.7'$	$80^\circ 38'$
$\text{CBr}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$1.2146 : 1 : 0.60483$	$100^\circ 31.0'$	$79^\circ 54.8'$

d. h. in Groth's (2) Ausdrucksweise : es ist die Krystallform des Diphenyltribromäthans das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Diphenyldibromäthan durch den wasserstoffsubstituierenden Einfluß eines Bromatoms. Das Dimonochlorphenyldichloräthylen und das Dimonobromphenyldichloräthylen sind beide rhombisch und isomorph :

(1) Siehe bei aromatischen Verbindungen. — (2) Jahresber. f. 1870, 1.

: 1 : 0.61222

: 1 : 0.52060.

ig des Broms auf das Dis-
substitution im Benzolrest
ohne Erhaltung auffallender
ischen dem neuen und dem

ungen von Aldehyden mit
unter Wasseraustritt immer
matische Kohlenwasserstoff-

gruppe die ursprünglichen Wasserstoffatome ohne Substitution
enthält, während im Aldehyd beliebig viel Wasserstoffatome
durch Chlor- oder Bromatome ersetzt sein können, wobei zw-
ischen zwei Körpern, von denen der eine ein Wasserstoffatom
mehr als der andere durch einen Salzbildner substituirt enthält,
morphotropische Beziehungen stattfinden. Enthält dagegen die
aromatische Kohlenwasserstoffgruppe Wasserstoffatome durch
Chlor- oder Bromatome ersetzt, so resultiren rhombische Körper.
Bei analogen Chlor- und Bromverbindungen treten Chlor und
Brom an derselben Stelle im Molekül ein und es entstehen
isomorphe Verbindungen; Chlor und Brom sind also *isomor-*
motrop in Bezug auf jene Verbindungen.

G. Junghann (1) behandelt ein einfaches, auf mathemati-
chem Wege a priori gefundenes Gesetz für die Entwicklung
und die Gruppierung der *Krystallzonen*, welches Er an dem an
flächen und Zonen reichen, von G. vom Rath (2) untersuchten
Anordnung darstellt und prüft. Nach Demselben bilden die drei
in zu den zweiten Abstumpfungen vervollständigten Zonen-
gruppen der drei Hexaëdrflächen in ihrer Vereinigung ein Netz,
welches als das allgemeine Schema für alle trimetrischen Kry-
stalle angesehen werden könne und alle übrigen Zonen als
sekundäre in sich schliesse.

(1) Pogg. Ann. 1852, 68 bis 96. — (2) Jahresber. f. 1872, 1111.

F. Exner (1) hat die *Lösungsfiguren an Krystallflächen* untersucht. Nach Brewster's (2) Beobachtungen zeigen auch diejenigen von Leydolt (3) und von Hirschwald (4) über Aetzfiguren am Quarz und die von Kobell (5) am Kalkspath deutlich den Zusammenhang derselben mit der Structur, speciell den Anlagerungen der untersuchten Substanz, und Baumhauer (6) ward durch Seine Untersuchung des Zuckers und des doppelt-chroms. Kali's bezüglich der Aetzfiguren auf die Vermuthung geführt, daß letztere auch in einem Zusammenhange mit der Spaltbarkeit stünden. Nach Versuchen von Fabri (7) mit Gyps schreitet die Auflösung am schnellsten in der Richtung des faserigen, am langsamsten in derjenigen des glasigen Bruchs und in den zwischenliegenden Richtungen auch mit mittlerer Geschwindigkeit vor. Exner hat nun nach einem von Kundt ihm empfohlenen Verfahren die durch einen aufspritzenden Wasserstrahl entstehenden Lösungsfiguren untersucht am tesseralen *Alaun*, tesseralen *Steinsalz*, tesseralen *chlors. Natron*, hexagonalen *unterschwefels. Blei*, rhombischen *Nitroprussidnatrium*, rhombischen *Magnesiumsulfat*, rothen *Blutlaugensalz*. Nach den Beobachtungen ist die Lösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen auf einer Krystallfläche eine verschiedene und hängt in erster Linie ab von der krystallographischen Werthigkeit der Richtung. Während diese bei der Härte gar nicht in Betracht zu kommen scheint, sondern lediglich die Spaltbarkeit, zeigt sich bei den Lösungsfiguren, wenn überhaupt, so nur ein jedenfalls untergeordneter Einfluß der Spaltbarkeit auf dieselben.

Heinr. Baumhauer (8) bemerkt hierzu, daß Er (9) unterdeß schon zu der bestimmten Ansicht gelangt sei, „daß die Aetzfiguren ganz unabhängig von den Spaltungsrichtungen der be-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 6 bis 14; Pogg. Ann. 153, 58. — (2) Phil. Mag. [4] 5. — (3) Jahresber. f. 1855, 917. — (4) Jahresber. f. 1869, 8. — (5) Jahresber. f. 1868, 2. — (6) Jahresber. f. 1870, 6; siehe auch Jahresber. f. 1871, 2; f. 1872, 2. — (7) Cimento 11. — (8) Pogg. Ann. 153, 621. — (9) Pogg. Ann. 145, 459.

im Widerspruche mit denselben

nacht weitere (2) Mittheilungen

Eine Vergleichung der Aetz-
igen auf derselben Fläche des
eide Körper trotz der äußern
molekularen Structur einander
bei den Doppelsalzen, schwefels-
ak (3) der Fall ist. Bei dieser
er berichtend, daß der Eisen-
ifgeführten Gruppe von isomor-
figuren gehört.

at gefunden, daß bei dem *hemi-*
e der Krystalle von der rechten
e Auftreten von Krystallflächen
lbt die krystallographisch voll-
linken Säulenflächen nicht als
sch zu betrachten sind, insofern
mit Wasser und Abtrocknen
under verschiedene Aetzfiguren

t die krystallographischen und
licher *Schwefel*, *Arsen*- und
htet. Es giebt *zwei heteromorphe*
, deren Glieder entweder bloß
aus einer Mischung beider be-
t- und die *Markasitreihe* nennen
i Gliedern, dem Eisenkies oder
Markasit. Diejenigen Arsen-
schließlich Eisen, seltener Eisen
nur in der zweigliedrigen Form
mfassen die Körper, welche die

Mineralogen *Arsenikeisen* und *Arsenikkies* nennen. Die sehr zahlreichen Mischungen aber, in welchen R Kobalt, Nickel, Eisen ist, fallen in beide Reihen und die Mineralnamen *Weißnickelkies* und *Speiskobalt* sind bisher unterschiedlos für beide gebraucht worden, so lange sie keinen oder wenig Schwefel enthalten, während die schwefelreichen Glieder besonders bezeichnet werden, die regulären als Kobaltglanz und Nickelglanz, die zweigliedrigen als Wolfachit. Bei den Nickelverbindungen geht die Heteromorphie noch einen Schritt weiter, denn man kennt schwefelfreie und schwefelarme auch in der sechsgliedrigen Form des Arsens oder Antimons. Es sind *Roßnickelkies* und *Antimonnickel*, in welchen $m : n = 1 : 1$ ist.

Nach A. E. Nordenskiöld (1) ist der *Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform* viel geringer als gewöhnlich angenommen wird. Ueberhaupt hat man bei vielen Körpern einen Kernbestandtheil zu unterscheiden von einem Additionsbestandtheil, welcher die Krystallform der Verbindung wenig beeinflusst, und zwar wahrscheinlich weil er den Kernmolekülen gleichförmig zwischengelagert ist. So sei in der Feldspathgruppe Anorthit der Kernbestandtheil, Kieselsäure der additionelle. In dem besonderen Fall der Verbindungen mit Krystallwasser seien ohne Rücksicht auf die Menge von Additions- oder Krystallwasser solche Krystalle, die denselben Kernbestandtheil haben, in der Regel homoiomorph, wie z. B. folgende Sulfate :

Na_2SO_4	rhomb.	$\overline{p^1/3}$	$b : c : a = 1 : 1.267 : 1.6905$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	monokl.	$+ p, - 3p$	$a : b : c = 1 : 1.2688 : 1.6974$
CaSO_4	rhomb.	$2p$	$b : a : c = 1 : 3.8122 : 1.4048$
$\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	monokl.	$+ p, - 2p$	$b : a : c = 1 : 1.2411 : 1.4134.$

C. Friedel (2) behandelt die Beziehungen zwischen *thermoelektrischem Verhalten* und *Krystallform* und kommt mit Bezugnahme auf die Abhandlung von G. Rose (3) zu dem Schluss, daß die geneigtlächige Hemiëdrie als verknüpft betrachtet werden darf mit der Thermoëlektricität beim Pyrit und Kobaltglanz,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 475 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 78, 508. — (3) Jahresber. f. 1870, 7.

dafs aber diese von Ihm zuerst ausgesprochene Annahme eines krystallographischen Beweises nicht fähig sei. Es widerspreche sich die Annahme, dafs die positiven und negativen Varietäten dem rechten und linken Hemiëder entsprächen, welche sich im Falle der parallelfächigen Hemiëdrie durch nichts von einander unterscheiden.

Lecoq de Boisbaudran (1) versucht eine Theorie der Bildung *secundärer Krystallflächen*.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

A. Leduc (2) theilt allgemeine Betrachtungen mit zur *mechanischen Erklärung* der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper. — Wurtz (3) bemerkt, dafs zuerst Dumas (4) die chemischen Moleküle mit den Planetensystemen verglichen habe.

J. A. Groshans (5) hat Seine (6) Betrachtungen über die *Natur der Elemente* fortgesetzt.

D. Mendelejeff (7) weist darauf hin, dafs die Betrachtungen von Groshans (8) über die *Elemente* auf keiner sicheren Grundlage beruhen.

E. Reichardt (9) giebt eine Zusammenstellung der *Aequivalentzahlen* und neuen *Atomgewichte* der Elemente, wie solche den seitherigen Jahresberichten bis zu diesem Jahrgang vorgedruckt war, und leitet dieselbe ein durch eine geschichtliche Darlegung des Ursprungs und der Bedeutung der betreffenden Zahlen.

(1) Compt. rend. 79, 866. — (2) Compt. rend. 79, 1845 bis 1851; 1856 bis 1400. — (3) Compt. rend. 79, 1400. — (4) Ann. chim. phys. 1840, 22, 113. — (5) Arch. néerland. 1873, 8, 41; 1874, 9, 193. — (6) Jahresber. f. 1872, 6; f. 1873, 10. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 128 (Corresp.). — (8) Jahresber. f. 1872, 6; f. 1873, 10. — (9) Arch. pharm. [3] 4, 1.

P. J. van Kerckhoff (1) bespricht die *Werthigkeit der Elemente*. Nachdem Derselbe darauf hingewiesen hat, daß die Verschiedenheit der Meinungen über Constanz oder Veränderlichkeit der Werthigkeit zum Theil auf einer verschiedenen Begriffsbestimmung von Werthigkeit beruht, wie dies z. B. auch schon von Alex. Naumann (2) ausgeführt worden ist, findet Er die Werthigkeit der Atome abhängig : 1) von der Natur der damit vereinigten Atome; 2) von der Temperatur; 3) von den relativen Mengen, und erläutert diese Ansicht an Beispielen.

V. Meyer und M. Lecco (3) haben zur Entscheidung der Frage, ob der Salmiak und die ihm analogen Verbindungen als Derivate des *fünfwerthigen Stickstoffs* oder als *Molekularverbindungen* zu betrachten sind, Versuche begonnen, über welche nach deren Vollendung näherer Bericht folgen soll.

H. Baumhauer (4) stellt Berechnungen an über die *Verdichtung* bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen.

H. Schröder (5) hat Seine (6) Betrachtungen der *Volumconstitution fester Körper* auf die *Oxyde* ausgedehnt. Derselbe spricht u. a. das Resultat aus : Im regulären Oxydul, Oxyd und Oxyduloxyd ist das gleiche Volum Sauerstoff stets mit einem gleichen Volum Eisen, aber mit verschiedenen Gewichten Eisen verbunden. Weiter behandelt Schröder (7) den Isosterismus (isoster = von gleichem Volum) entsprechender Seleniate und Chromate, von NH_3 und NH_4 , von CrO_3 und CrO_4 , von WO_3 und WO_4 , Kaliumdichromat und -Trichromat, das Normalvolum des Chlors, den Isosterismus der Chloride der Metalle der Magnesiumreihe und des Sublimats, das Normalvolum des Broms.

(1) Arch. néerland. 1874, 9, 178. — (2) „Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen“ (Heidelberg bei Carl Winter, 1872) S. 15; auch in „Allgem. u. phys. Chemie“ von Alex. Naumann (Gmelin-Knaut, Handb., 6. Aufl., I, 11) 78. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1747 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1681. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 453 bis 460. — (6) Jahresber. f. 1878, 13. — (7) Ann. Chem. Pharm. 1878, 278; 1879, 71; 1880, 249.

den Isosterismus entsprechenden Verbindungen, den Isomorphismus von der Salpetersäure, Anti-Bournonit und Aragonit, Steinsilberglanz und Polyargyrit.

Untersuchungen über die *Molekulargewichte der Salzen* veröffentlicht. Bei

wurde die im Anhängen der 2. Wägen in Benzin begründete Methode der Luftpumpe thunlichst beseitigt, um die verschiedenen *Alaune*

Fe_2 , Al_2 , Cr_2 , Schwefel- und Arsen- und selen- Salze der Arsenoxyds und einiger der schwefel-Platindoppelsalze. Aus den Ergebnissen auch die folgenden Schlüsse: haben (den Natronalaun ausgenommen) ein äquivalentvolum als die schwefelhaltenden. Unterschieden der analogen Natronselensäurealauns (267.2) und anderer untersuchten Alaune 8 (bei den schwefel- 270.8 bis 277.8). Für das Krystallwasser der Salzen dasselbe Volum (etwa 9) herleiten.

durch Vergleichung der Molekulargewichte einerseits in wasserfreier Verbindung mit Krystallwasser und andererseits zu dem Schluss, dass die Verbindung mit einer wasserfreien Verbindung, das Wasser die ganze Verbindung vereinigt es sich dagegen als

Constitutionswasser, so vertheilt sich die Condensation durch das Molekül.

Nach R. Mallet (1) ist mit Ausnahme des Wismuths die Behauptung einer Volumzunahme verschiedener Körper beim Uebergang aus dem flüssigen Zustand in den festen durch Abkühlung eine irrige. Derselbe fand das spec. Gew. des kalten *Gusseisens* zu 7.170, des geschmolzenen nur zu 6.650 und schreibt das Schwimmen von Gusseisenstücken auf geschmolzenem Gufseisen anderen Ursachen zu, wie ja auch Blei vom spec. Gew. 11.361 bei 70° F. auf geschmolzenem Blei derselben Art, dessen Dichte sich zu 11.07 berechnet, schwimmen kann.

E. Sonstadt (2) bestimmt das *specifische Gewicht fester Körper* durch Einbringen in verschieden stark verdünnte Flüssigkeiten von bekannter Dichte, bis der Körper darin weder sinkt noch steigt. Für Proben von Kaliumchlorid und Kalialaun wurde Aethyljodid angewandt, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war; für Kaliumsulfat und manche Mineralien eine wässrige Lösung von reinem Kaliumjodid und reinem Quecksilberjodid. Vielleicht lasse sich die letztere Flüssigkeit auch benutzen zur Scheidung von Diamantstaub oder kleinen Diamanten und anderen Edelsteinen von Quarzsand.

Aug. Piccini (3) hat ein *Napfardömeter* mit arbiträrer Scale beschrieben, welches erlaubt die *Dichte von sowohl flüssigen als festen Körpern* zu bestimmen, ganz unabhängig von jeglicher Volum- oder Gewichtsbestimmung und von der Einsenkungsflüssigkeit.

Nach H. Schiff (4) besteht die einfachste und bequemste Vorrichtung, um *Dichten von Flüssigkeiten* mit geringen Substanzmengen zu bestimmen, in einer genau gearbeiteten geringhaltigen *Pipette*, welche behufs des Wägens und zum Schutz gegen Verdampfung mittelst Korks in einen leichten Reagenscylinder mit Fuß eingepaßt ist.

(1) Chem. News 29, 269; Lond. R. Soc. Proc. 22, 366. — (2) Chem. News 29, 127. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1640 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1641 (Anmerk.).

Croullebois (1) benutzt zur *Dampfdichtebestimmung*, insbesondere für den flüssigen Phosphorwasserstoff, einen Ballon von 15 l Inhalt, der in eine calibrierte 1.2 m lange Röhre von 0.02 m Durchmesser ausläuft. Dieser Apparat muß mit 25 kg Quecksilber gefüllt und in einen tiefen Napf umgedreht eingesenkt werden. Die Dichte des Dampfs der eingeführten Flüssigkeit läßt sich durch verschieden tiefes Einsenken der Röhre bei verschiedenen Spannungen bestimmen. — H. Sainte-Claire Deville (2) kann keine Vorzüge dieses Verfahrens vor demjenigen von Gay-Lussac finden, von dem es im Princip nicht wesentlich verschieden sei. — Croullebois (3) sucht die Vorwürfe Deville's zu widerlegen.

Dumas (4) erwähnt ein Verfahren der *Dampfdichtebestimmung* von Dulong für Körper, welche das Quecksilber anreifen, wie das Jod, oder einen höheren Siedepunkt haben als dieses Metall. Ein Ballon von bekanntem Rauminhalt, welcher eine kleine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz enthielt, wurde in ein Bad von bekannter Temperatur eingetaucht, und stand mittels einer sehr engen Capillarröhre mit einer in Quecksilber gesenkten Barometerröhre in Verbindung. Nach Versicherungen von Dulong fand dabei eine Condensation des Dampfs in der Capillarröhre nicht statt. Der Versuch ist rasch ausführbar, da nur der Druck abzulesen ist.

L. Bleekrode (5) beschreibt einen Apparat zur Demonstration sämtlicher Eigenschaften der *Dämpfe* in großem Maassstabe. Es besteht derselbe im Wesentlichen aus einem kupfernen Dampfkessel, welcher von einem eisernen Mantel getragen wird und auf dessen Deckel eine Menge von Hilfsapparaten (wie ein Sicherheitsventil, eine mit Quecksilber gefüllte Röhre für das einzutauchende Thermometer, ein Metallmanometer, ein Manometer mit comprimierter Luft) angebracht sind.

M. Avenarius (6) theilt in einer Abhandlung über *innere*

(1) Compt. rend. 38, 496. — (2) Compt. rend. 38, 534. — (3) Compt. rend. 38, 805. — (4) Compt. rend. 38, 536. — (5) Pogg. Ann. 153, 684. — (6) Pogg. Ann. 151, 303 bis 316.

latente Wärme Beobachtungen mit, wonach die *Temperatur der vollständigen Verflüchtigung einer Flüssigkeit in hermetisch verschlossenem Raume* unabhängig ist von diesem Raume und also auch vom Druck, welchem die Flüssigkeit unterworfen ist. In nachfolgender Tabelle gibt die Columnne a die unmittelbar beobachteten Temperaturen der Verflüchtigung der nebenbenannten Flüssigkeiten, Columnne b die wegen Abkühlung der Quecksilbersäule corrigirten und Columnne c die auf das Luftthermometer bezogenen Temperaturen dieser Verflüchtigung :

	a	b	c
Schwefelkohlenstoff	195.1	198.9	196.2
Aether	274.6	288.1	276.1
Chlorkohlenstoff	287.1	300.1	292.5
Aceton	244.2	250.8	246.1.

Ferner kommt Avenarius zu dem Schluß, daß diese beobachteten Temperaturen im vollsten Einklange stehen mit dem auf Grund der empirischen Formeln für innere latente Wärme berechneten.

D. Gernez (1) hat die *Verdampfung von Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunkts* untersucht. Zur Erreichung der Ueberhitzung wurden die als Siedegefäße dienenden Glasröhren mit warmer Kalilauge, dann eindutzendmal mit destillirtem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen und unter Erhitzen in der Gasflamme getrocknet. Aus der zu überhitzen- den Flüssigkeit wurden die aufgelösten Gase durch einen Strom von Dampfblasen ausgetrieben. Endlich wurde in einem Bade erhitzt, zur Vermeidung beträchtlicher Temperaturunterschiede an verschiedenen Wandstellen, und zwar stand das Niveau der zu erhitzenden Flüssigkeit tiefer als das des Wasserbades, so daß sich im oberen leeren Theil des Glasrohres keine Dämpfe wieder verdichten und zurückfließen konnten. Auf diese Weise zeigten sich bedeutende Siedeverzüge am Alkohol, Benzin, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Wasser, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether. Die drei letzten ertrugen leicht eine Temperatur von

(1) Compt. rend. 33, 1848; Instit. 1874, 286.

druck zu kochen. Die Temperatur der Flüssigkeit liegt im Allgemeinen im Wasserbade. So war in einer Reihe von Versuchen die Temperatur von Schwefelsäure beständig auf 60° erhalten. Die Verdampfung ist constant, in Abhängigkeit vom Siedepunktsniveau um gleich viel rascher zu durch Verringerung des Luftdrucks. Ende bei 100° ausgeführte Versuche ergaben Siedepunkt 66.5° bei gewöhnlichem Luftdruck.

5	3	2	1	0.85	0.2
2.2	2.7	3.6	10	21.9	30.

Die vorstehende Tabelle ist besonders für weitere Bestimmungen des Ueberschusses der Maximaltemperatur über den Luftdruck. Die (2) Untersuchungen über die Verdunstung sind verbunden mit Verdunstungsversuchen, welche die Formen des natürlichen Reife von sehr flüchtigen Flüssigkeiten in der Luft entstehenden baumarigen Ursprung der letzteren, zeigen.

Die Erklärung von Siedepunktsänderungen nachfolgende Darlegung der Eigenschaften der Körper in den Gasen führt zur Auffassung des Flüssigkeitszustandes einer größeren Zahl von Gasen. In dem Gaszustand findet eine Dissoziation der Gasmoleküle in die einfachen

Gasmoleküle statt. Je höher unter sonst gleichen Umständen der Siedepunkt liegt, auf ein um so stärkeres Aneinanderhaften der ein Flüssigkeitsmolekül zusammensetzenden Gasmoleküle ist zurückzuschließen. Nach den allgemeinen Gesetzen der Anziehung werden die einzelnen Gasmoleküle in dem Flüssigkeitsmolekül ihrer Trennung einen um so größeren Widerstand leisten, je mehr unter sonst gleichen Bedingungen ihre Massen einander genähert sind. Möglichst vergleichbare Verhältnisse finden sich bei *metameren Körpern*, welche ja aus den nämlichen Elementatomen, nur in verschiedener Anordnung bestehen, zumal wenn durch Zusammensetzung derselben aus nur wenigen Elementen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, der störende Einfluß der verschiedenen Qualität der Atome herabgedrückt ist, oder sich durch gleichen chemischen Charakter eine übereinstimmende Bindung auch vorhandener Sauerstoffatome kundgibt. Die einfach kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle ermöglicht beim Aneinanderlagern eine umfassendere Berührung der letzteren, als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppierung. Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppierung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls aneinander haften, um so niedriger wird der Siedepunkt liegen. Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt. Nachstehend sind als leicht zu vermehrende Belege solche metamere Verbindungen verglichen, bei welchen die grössere Zahl von bald in einfacher bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet.

		Siedepunkt
Pentane C_5H_{12}	normales Pentan	38°
	Amylwasserstoff	30°
	Tetramethylmethan	9.5°

	Siedepunkt
.....	70°
.....	62°
.....	58°
nethan	43 bis 49°
alkohol	116°
lkohol	109°
ylalkohol	99°
lkohol	82.5°
nekture	185°
lerianekture	175°
kture	161°
aldehyd	102°
mylaldehyd	92°
ton	99 bis 105°
opylketon	98.5°

kt den *Einfluss der Stellung des*
 1 folgendem Satze aus : Je mehr
 chem chemischem Charakter und
 .r der in entsprechender Weise
 Mitte der Atomkette rückt, um
 it. Die nachstehenden Gruppen
 hierfür ausreichende Belege :

	Siedepunkt
stylalkohol	116°
Butylalkohol	99°
nylalcohol	137°
cohol, Methylpropylcarbinol	120 bis 123°
oxylalkohol	150 bis 156.6°
kohol, Methylbutylcarbinol	140 bis 142°
.....	128 bis 132°
rbinol	104 bis 108°
l	98.5 bis 102°
.....	49 bis 53°
.....	35.5°
.....	91.7°
.....	85 bis 86°

		Siedepunkt
Ge- mischte Iso- äther	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{Methylisocamyläther} \\ \text{Aethylisobutyläther} \end{array} \right. \end{array} \right.$	92° 78 bis 80°
Zusammengesetzte Äther	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäure-Propyläther} \\ \text{Propionsäure-Aethyläther} \end{array} \right. \end{array} \right.$	101·98° 98·80°
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäure-Butyläther} \\ \text{Propionsäure-Propyläther} \\ \text{Buttersäure-Aethyläther} \end{array} \right. \end{array} \right.$	124·30° 122·44° 121·07°
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Propionsäure-Butyläther} \\ \text{Buttersäure-Propyläther} \end{array} \right. \end{array} \right.$	145·99° 148·42°

Der Grund der ausgesprochenen und in den vorstehenden Beispielen veranschaulichten Regelmässigkeit lässt sich darin finden, dass bei der Gruppierung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen und die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen, in grössere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffs nach aussen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküls mit dem Sauerstoff des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, dass die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome.

C. Graebe (1) hat bemerkt, dass der *Siedepunktunterschied zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen*, welche letztere 2 At. Wasserstoff weniger als die ersteren und die Phenylgruppen in directer Verbindung enthalten, ungefähr 40 bis 41° beträgt, welche Regelmässigkeit sich in einzelnen Fällen zu Gunsten einer bestimmten Formel oder zur Vorausbestimmung des ungefähren Siedepunkts benutzen lässt :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1629.

	Siedepunkt
O	245°
2H_2	261 bis 262
H_2O	292.5
H_2O	295
H_2H_2	306 bis 307
H_2	310
H_2O	287 bis 288
H_2CH_2	300 bis 304
H_2S	382 bis 388
H_2CO	386 bis 388
$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2$	340
H_2NH	354.

ninger (1) beschreiben eine leichte *Vorrichtung zur fractionirten Destillation*, wie möglich den Dephlegmat. Dieselbe scheint Ihnen vollkommen zu genügen. Linnemann's (2); sie kann

nicht gereinigt werden, gestattet eine continuirliche Destillation ergibt eine raschere Scheidung der Flüssigkeiten.

V. Crookes (3) hatte eine Verringerung des Gewichts beobachtet, wenn auf der Vacuum-Waage Substanzen von höherer Temperatur als derjenigen der umgebenden Luft und der Luft gewogen wurden. Derselbe führt ältere einschlägige Beobachtungen auf und beschreibt eigene Versuche, wonach die gleiche Wirkung auf schwere Massen der Wärme und nicht auf Strömungen oder einer anderen bekannten Kraftform zuzuschreiben sei. — O. Reynolds (4) beschreibt, in einer Abhandlung über die *durch Verdampfung von und Condensation auf einer Fläche verursachten Kräfte*, Versuche, wonach die von verschiedenen Gelehrten und insbesondere von Crookes (3) unter gewissen Umständen beobachtete Abstossung von Körpern durch heisse Körper und Anziehung durch kalte in der Wirkung der Verdampfung und Condensation beruhen und auf die mit

1) Compt. rend. 39, 490; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1064. —
 2) Phil. Mag. 1871, 40. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 33, 37. — (4) Lond.
 R. Soc. Proc. 33, 401 bis 407.

großer Geschwindigkeit stattfindenden Bewegungen der einzelnen Gasmoleküle zurückzuführen sind.

J. Thomson (1) entwickelt Beziehungen zwischen dem *gasigen, flüssigen und festen Zustand des Wassers*, deren Resultate Er mit den Versuchsergebnissen Regnault's (2) vergleicht. — A. W. Rücker (3) stellt ebenfalls Betrachtungen an über Verhalten und Eigenschaften des *Wassers* in seinen verschiedenen Zuständen.

E. Budd e (4) hat die *Abweichungen* der Gase, insbesondere des Wasserstoffs, vom Mariotte'schen Gesetz zum Gegenstand erklärender Betrachtungen gemacht. Bezeichnet v das Volum eines Gases, p seinen Druck, so sollte bei unveränderlicher Temperatur nach Mariotte $p v = \text{const.}$ sein; in Wirklichkeit ist aber $p v = \text{const.} + \varphi(p)$, wo φ das Symbol einer noch nicht näher bekannten Function ist. Diese Function kann positiv oder negativ sein; ist sie für ein Gas positiv, so werde dasselbe positiv abweichend, im entgegengesetzten Falle negativ abweichend genannt. Regnault (5) erkannte, daß der Wasserstoff eine positive, alle anderen Gase eine negative Abweichung zeigen; Seine Ergebnisse gelten für einen Druck bis zu 30 atm und eine Temperatur von nahe 4° . Nach den Versuchen von Natterer (6) verwandelt sich die negative Abweichung von Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd bei sehr hohem Druck in eine positive, welche schließlich sogar stärker wird als diejenige des Wasserstoffs, übrigens auch bei diesem einen enorm hohen Grad erreicht. Einem Druck von 2790 atm entspricht eine Verdichtung

von Wasserstoff	Stickstoff	Luft	Kohlenoxyd
auf $\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{705}$	$\frac{1}{725}$	$\frac{1}{127}$

Es läßt sich nun aus der Krönig-Clausius'schen Gastheorie für die positiven Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz eine einfache Erklärung geben, deren Consequenzen mit diesem

(1) Lond. R. Soc. Proc. 22, 27 bis 36. — (2) Mém. de l'académ. 1847. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 22, 451. — (4) J. pr. Chem. [2] 2, 30 bis 47. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 186. — (6) Jahresber. f. 1851, 59; f. 1854, 87.

Verhalten in auffallender Weise zusammentreffen. Man kennt die Bedingungen für die vollkommene Gasicität, welche Clausius festgesetzt hat: Verschwinden der anziehenden Kräfte, die zwischen den Molekülen thätig sind, Verschwinden des Radius der Wirkungssphären gegen die mittleren Bahnlängen der Moleküle, Verschwinden der Zeit, welche zu einem Stofs gebraucht wird, gegen die Zeit der freien Bewegung eines Moleküls. Die letzte Bedingung schliesst die andere mit ein, dass das Stück der Bahn, auf dem ein Molekül der abstossenden Wirkung eines anderen ausgesetzt ist, gegen die Bahnlänge der freien Bewegung verschwinde. Bei einem realen Gas sind nun zunächst die Anziehungen der Moleküle nicht völlig aufgehoben, und man ist allgemein darüber einig, dass eben den Anziehungsresten die gewöhnlichen, negativen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zuzuschreiben seien. Man hat sich sogar daran gewöhnt, die Vollkommenheit eines Gases nach ihnen allein zu beurtheilen, und hat demgemäss den Wasserstoff hier und da ein „mehr als vollkommenes“ Gas nennen und sein Verhalten als widersinnig in Zweifel ziehen wollen. Wenn aber die durch Anziehung hervorgebrachten Unvollkommenheiten in einem Körper bis auf die letzte wehrnehmbare Spur verschwinden, so bleiben immer noch zwei Ursachen übrig, die eine merkliche Abweichung desselben vom Mariotte'schen Gesetz bedingen können. Erstens nämlich wird der Radius der Sphäre, innerhalb deren jedes Molekül elastisch abstossend wirkt, eine wenn auch geringe Grösse a haben, zweitens kann die Zeit eines Stosses und die Tiefe, bis zu der die Elasticität der Moleküle nachgiebt, gegen die Zeit und die mittlere Länge der freien Bewegung einen kleinen Betrag von der Ordnung ζ aufweisen. Nach den Betrachtungen, welche Clausius über die Art des Abprallens angestellt hat, kann man sich die Moleküle so vorstellen, als ob jedes derselben einen Raum vom mittleren Radius δ , dessen Centrum sein Schwerpunkt ist, durch abstossende Kräfte sperrte. Eine Kugel vom Radius 2δ nennt Clausius die Wirkungssphäre des Moleküls; die Kugel vom Radius δ soll hier seine Elasticitätssphäre genannt werden. Man kann die Moleküle für die Be-

trachtung ersetzen durch elastische Kugeln von der Grösse der Elasticitätssphären. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, daß die abstossenden Kräfte, welche das Abprallen verursachen, bei steigender Annäherung der Moleküle sehr rasch wachsen, daß also die Elasticitätssphären als *hart* elastisch zu betrachten seien. Demnach wäre ζ gegen ϵ eine kleine Grösse, und von den beiden zuletzt genannten Abweichungen würde sich die erste vorwiegend geltend machen. Jedenfalls darf man voraussetzen, daß bei constanter Temperatur die Elasticität der Moleküle durch die Zahl der Stösse, welche in der Zeiteinheit stattfinden, nicht geändert werde; so lange also die Bahnlängen hinreichend gross sind, darf man die Elasticitätssphären bei constanter Temperatur als incompressible Räume von unveränderlicher Grösse behandeln. Wird demnach der Druck eines Gases variirt, so trifft die Volumänderung nur die leeren Räume zwischen den Elasticitätssphären; diese selbst füllen einen constanten Raum k . Für ein Gas, in welchem kein anderer Grund der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz vorhanden ist, erhalten wir demnach, wenn v_1 sein Volum beim Drucke 1 bezeichnet:

$$v = k + \frac{v_1 - k}{p}$$

oder, wenn man a statt $v_1 - k$ schreibt:

$$vp = a + kp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Lege man nun vorläufig die Hypothese zu Grunde: Im *Wasserstoff* verschwinden die Anziehungen der Moleküle so vollkommen, daß sie bei der Discussion der Regnault'schen Beobachtungen ganz ausser Acht gelassen werden können. Die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz, welche das Gas zeigt, rühren davon her, daß die Elasticitätssphären seiner Moleküle gegen den Raum, den es im Ganzen einnimmt, eine nicht ganz unmerkliche Grösse haben; so ist k der Raum, den die Elasticitätssphären in einem gegebenen Wasserstoffquantum füllen, a der leere Raum, welcher bei 4° und 1 m Druck zwischen ihnen enthalten ist. $\frac{k}{a}$ findet sich aus Regnault's Versuchen im Mittel

zu 0·0007, das heisst also: Bei 4° und 1 m Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 von dem Volum, welches leer zwischen ihnen enthalten ist; oder, da $\frac{0\cdot0007}{1\cdot0007}$ merklich gleich 0·0007 ist, bei 4° und 1 m Druck füllen die Elasticitätssphären des Wasserstoffs 0·0007 vom scheinbaren Volum desselben. Wie oben bemerkt, ist der Radius einer Clausius'schen Wirkungssphäre das Doppelte vom Radius unserer Elasticitätssphären; das Volum, welches die Wirkungssphären füllen, ist demnach das 8fache von dem der Elasticitätssphären. Es hat nun Clausius den Satz bewiesen, dass der Radius der Wirkungssphären sich zur mittleren Weglänge der Moleküle verhält, wie der Raum, den die Wirkungssphären füllen, zu dem Raum, den das Gas im Ganzen einnimmt. Bezeichnet also l die mittlere Weglänge der Wasserstoffmoleküle, so ist $\frac{2\delta}{l} = \frac{8k}{v}$, $\frac{\delta}{l} = \frac{4k}{v}$, und das Verhalten des Wasserstoffs lässt sich auch reduciren auf den Satz: *In Wasserstoff von 4° und 1 m Druck beträgt die mittlere Weglänge der Moleküle das 358fache vom Radius der Elasticitätssphären.* Man könnte in dem obigen Annäherungswerth von k noch etwas Unwahrscheinliches finden. Aus demselben ergibt sich nämlich durch eine sehr einfache Rechnung, dass bei 4° und 1 atm Druck der *mittlere Abstand* der Moleküle im Wasserstoff etwa das 20fache vom Radius der Elasticitätssphären beträgt. Man ist aber gewohnt — mit wie viel Grund, mag dahin gestellt sein — sich die Abstände der Moleküle als sehr groß gegen „deren Dimensionen“ vorzustellen. Was nun unter „Dimensionen der Moleküle“ zu verstehen sei, ist schwer zu sagen, wenn man sich nicht darunter die Elasticitätssphären derselben oder etwas Aehnliches denken will; die Zahl 20 könnte demnach etwas klein erscheinen. Aber einerseits ist sie groß genug, um den Bedingungen der Gasicität annähernd zu genügen — das zeigt eben obige ganze Rechnung, insbesondere die Gleichung (1) auf S. 22; andererseits kommen ihr die Versuche von Natterer direct zu Hülfe. Denn aus diesen ergibt sich: wenn man Wasserstoff von 1 atm auf $\frac{1}{1000}$

seines Volums bringt, bleibt vom Mariotte'schen Gesetz in demselben nichts Merkliches mehr übrig; und daraus folgt: wenn man die mittleren Abstände der Wasserstoffmoleküle bei 1 atm auf $\frac{1}{10}$ verkleinert, werden sie Größen von gleicher Ordnung mit den Dimensionen, auf welche die specifischen Kräfte der Moleküle wirksam sind. — Jedes der Zahlenpaare, welche Natterer für p und $\frac{1}{v}$ giebt, kann man mit dem Anfangsdatum combiniren, welches lautet: Das Volum beim Druck einer Atmosphäre ist = 1 gesetzt, und man kann daraus für jedes Zahlenpaar den Werth von $\frac{k}{a}$ berechnen. So erhält man folgende Tabelle :

p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	p	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
2790	1008	0·00083	1292	718	0·00081
2689	998	0·00083	1259	708	0·00081
2594	988	0·00082	1226	698	0·00081
2505	978	0·00082	1194	688	0·00080
2488	968	0·00082	1164	678	0·00081
2347	958	0·00081	1184	668	0·00081
2277	948	0·00081	1104	658	0·00081
2213	938	0·00081	1074	648	0·00080
2154	928	0·00081	1044	638	0·00080
2098	918	0·00081	1015	628	0·00080
2044	908	0·00081	986	618	0·00079
1995	898	0·00081	958	608	0·00079
1948	888	0·00081	930	598	0·00079
1904	878	0·00081	908	588	0·00078
1862	868	0·00081	876	578	0·00077
1821	858	0·00081	850	568	0·00077
1781	848	0·00081	824	558	0·00076
1741	838	0·00081	799	548	0·00075
1701	828	0·00081	775	538	0·00075
1662	818	0·00082	751	528	0·00075
1623	808	0·00082	728	518	0·00073
1584	798	0·00082	706	508	0·00073
1546	788	0·00081	685	498	0·00072
1508	778	0·00082	665	488	0·00072
1471	768	0·00082	646	478	0·00072
1434	758	0·00081	627	468	0·00071
1398	748	0·00080	608	458	0·00071
1362	738	0·00082	590	448	0·00071
1326	728	0·00082	578	438	0·00071

P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$	P	$\frac{1}{v}$	$\frac{k}{v}$
atm		m	atm		m
556	428	0·00071	287	248	0·00072
539	418	0·00071	274	238	0·00073
522	408	0·00070	261	228	0·00073
505	398	0·00070	246	218	0·00069
488	388	0·00069	235	208	0·00073
471	378	0·00069	222	198	0·00072
454	368	0·00068	209	188	0·00071
438	358	0·00067	196	178	0·00068
422	348	0·00067	183	168	0·00065
406	338	0·00067	170	158	0·00059
393	328	0·00067	158	148	0·00057
379	318	0·00067	146	138	0·00053
365	308	0·00067	134	128	0·00046
352	298	0·00068	122	118	0·00046
339	288	0·00068	111	108	0·00038
326	278	0·00070	100	98	0·00027
312	268	0·00071	89	88	0·00017
300	258	0·00072	78	78	0·00000

Natterer's Druckeinheit ist die Atmosphäre; die obigen Werthe von $\frac{k}{a}$ sind durch Division mit 0·760 auf 1 m als Einheit reducirt. Die Versuchstemperatur hat Natterer nicht angegeben; ebenso geht aus Seinem Bericht hervor, daß Er die Differenz zwischen dem augenblicklichen Barometerstand und 0·760 m als eine zu vernachlässigende GröÙe betrachtet hat. Es bleibt daher Nichts übrig, als Seine Resultate, so wie sie da sind, mit denen Regnault's zu vergleichen. Die Uebereinstimmung ist immer noch eine merkwürdig gute. Bei Drucken unter 170 Atmosphären ergiebt sich $\frac{k}{a}$ zu klein, und nach dem, was über Seine Methode bekannt ist, läßt sich kaum bezweifeln, daß dieser Umstand in der mangelhaften Empfindlichkeit des Natterer'schen Apparates seinen Grund hat. Von 170 Atmosphären an aber werden die Zahlen für $\frac{k}{a}$ nahe constant, und ihr Mittelwerth bis hoch hinauf zu 700 Atmosphären entfernt sich nicht wesentlich von 0·0007, d. i. von dem Regnault'schen Werth. Für die höchsten Pressionen zeigt sich ein langsames

Steigen derselben. Dieß ist mit der Theorie vollkommen im Einklang. Denn wenn die Annäherung der Moleküle aneinander mehr und mehr zunimmt, so gewinnt die Zeit, während deren dieselbe abstossend aufeinander wirken, an Bedeutung gegenüber der Zeit der freien Bewegung. Die Moleküle erleiden also auf einer relativ längeren Strecke der Bahn eine Abstossung, sie verhalten sich so, als ob sie auch jenseits der Elasticitätssphären noch merklich abstossend auf einander wirkten; d. h. die Function $\varphi(p)$ nimmt schliesslich schneller zu als der Druck. Das Wachsthum derselben in obigen Reihen ist aber so gering, daß es noch fraglich bleibt, ob man nicht besser thut, es vorläufig zu vernachlässigen und die Moleküle bis hoch hinauf als *hart* elastisch anzusehen. — Nach alle dem trägt nun Budde kein Bedenken, anzunehmen, daß die Beobachtungen von Natterer und die von Regnault sich derselben Gleichung

$$vp = a + kp$$

mit dem Werth $\frac{k}{a} = 0.0007$, bis gegen 700 Atmosphären unter-

ordnen, und daß über wie unter 700 Atmosphären das Verhalten des Wasserstoffs sich in zweiter Annäherung erklären läßt durch die Annahme, die Elasticitätssphären seiner Moleküle haben eine nicht ganz verschwindende Grösse. — Es wurde nun bisher vorausgesetzt, daß die Abweichungen des Gases vom Mariotte'schen Gesetz ganz ausschliesslich durch die abstossenden Kräfte seiner Moleküle bedingt seien. Diese Annahme ist die einfachste, aber sie ist weder nothwendig, noch sehr wahrscheinlich. Ein sehr kleiner Rest von Anziehungen mag auch im Wasserstoff immerhin noch vorhanden sein. Die Grösse $\varphi(p)$ zerfällt dann in zwei Summanden, einen positiven und einen negativen, und der Werth kp stellt die Differenz der beiden dar. Es ist aber wahrscheinlich, daß der negative Theil der Abweichung nach einem anderen Gesetz wachse, als der positive, wie das sich auch bei Luft und Kohlensäure deutlich zeigt.

Da nun $\frac{k}{a}$ bis zu vielen Atmosphären so sehr nahe constant bleibt, so ist zu schliessen, daß die negative Abweichung nicht

im Stande ist, das Gesetz der positiven merklich zu stören, daß sie also gegen diese überhaupt nur einen geringen Betrag hat. Der Werth 0.0007 für das Verhältniß der GröÙe der Elasticitätssphären zu den Volumen des Gases mag also etwas zu klein sein; er bleibt aber immerhin angenähert richtig. — Derselbe Grund, der die Abweichung des Wasserstoffs veranlaßt, existirt nun auch für die anderen Gase, und er muß auch bei ihnen einen Tendenz zu positiver Abweichung hervorrufen. Ja, es ist nicht unwahrscheinlich, daß die schwereren Moleküle der anderen Gase größere Elasticitätssphären besitzen, als die des Wasserstoffs, daß also in ihre Abweichungen ein positives Element eingeht, welches die Gesamtabweichung des letzteren noch übertrifft. Und so sieht man denn in der That, daß Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd bei Natterer schließlich noch erheblich weniger sich zusammendrücken lassen, als der Wasserstoff. Bei niedrigem Druck wird aber diese Eigenschaft der letztgenannten Körper durch die Anziehung ihrer Moleküle verdeckt. Unter allen Umständen hat man für ein Gas die GröÙe $\varphi(p)$ in zwei Summanden zu theilen; der eine derselben $\varphi -$ ist negativ, und rührt von den in ihm vorhandenen Anziehungresten her, der andere $\varphi +$ ist positiv. Unter verschiedenem Druck kommen dabei folgende Combinationen zu Stande :

1. p sehr klein, $\varphi + = \varphi - = \frac{1}{\infty}$, alle Gase nahe vollkommen.

2. p mäßig, $\varphi + > \varphi -$ Fall des Wasserstoffs.
 $\varphi - > \varphi +$ Fall der übrigen Gase.

3. p sehr groß, $\varphi + > \varphi -$ Fall aller Gase, welche permanent bleiben — Natterer. — In den Bemerkungen auf S. 21 sind die Elasticitätssphären der Moleküle als Kugeln bezeichnet worden. Damit ist dem allgemeinen Gebrauch, die Moleküle, so lange es angeht, als Kugeln aufzufassen, nachgegeben, um die Discussion nicht durch Nebendinge aufzuhalten. Das dort Gesagte gilt aber auch, wenn man der Elasticitätssphäre irgend welche andere Form zuschreibt und unter δ den

mittleren Radius derselben, d. h. den Radius einer Kugel, deren Volumen dem der Elasticitätssphären gleich ist, versteht.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich der Dichte der *Dämpfe* und der Cohäsion und bezüglich der Mischung der *Gase* und der Molekularwirkungen.

D. Mendelejeff (2) erläutert eine allgemeine Formel für *Gase*, die auf Grund der beiden Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro abgeleitet wird:

$$Y = \frac{M (C + T)}{P \cdot V \cdot A_i},$$

worin M die Masse (das Gew. in mg), T die Temperatur, P den Druck (in m der Quecksilbersäule), V das Volum (in l), A_i das Molekulargewicht ($H = 1$), $C = \frac{1}{\alpha}$ eine constante Gröfse, die sich der Zahl 273 nähert, bedeuten. Y ist auch eine beständige Gröfse und nähert sich dem Werthe 16000. Diese Formel sei vollständiger und allgemeiner als die bekannte Formel von Clapeyrons $P V = K (C + T)$. In einigen Fällen ist die Form $M = \frac{P V}{62 (273 + t)} A_i$ bequemer, worin M in kg ausgedrückt ist.

Nach Versuchen von D. Mendelejeff und Kirpitschhoff (3) über die *Zusammendrückbarkeit der Luft* ist das Boyle-Mariotte'sche Gesetz eben so wenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke wie für Luft bei hohem Drucke. Die Luft weicht im Verhältnisse der Verminderung des Drucks immer mehr von diesem Gesetze ab, indem sich das Product $P V$ (Druck und Volum) so bedeutend verringert, daß wenn man für 650 mm $P V = 1$ annimmt, man für $P = 0.5$ mm $P V = 0.6$ erhält.

J. A. Siljeström (4) hat vorläufige Versuche zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen den *Dichtigkeits- und*

(1) Instit. 1874, 429. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1455 (Corresp.). — (3) Petersb. Acad. Bull. 19, 469; im Auss. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486 (Corresp.); Ann. chim. phys. [5] 2, 427. — (4) Pogg. Ann. 151, 451 bis 482, 573 bis 603.

Elasticitätsveränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre mitgetheilt. Bei steigender Verdünnung fand sich die Elasticität der *Luft* stets höher als sie nach dem Mariotte'schen Gesetze sein müßte. *Sauerstoff* und *Stickstoff* zeigen ein gleiches Verhalten. Die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz ist bei der *Kohlensäure* größer als bei der *Luft*, dagegen scheint sich die *Kohlensäure* in Bezug auf die Veränderungen bei steigender Verdünnung anders als die *Luft* zu verhalten. Das *Wasserstoffgas* verhält sich bei höherer Verdünnung wie die atmosphärische *Luft*. Siljeström hebt schliesslich die vollkommene Uebereinstimmung Seiner Resultate bei den höchsten der von Ihm beobachteten Drucke mit den von Regnault für *Luft*, *Wasserstoff* und *Kohlensäure* gefundenen hervor.

D. Mendelejeff (1) hebt die von Siljeström selbst anerkannte Ungenauigkeit der Beobachtungen hervor und meint, daß bei richtiger Deutung der vorhandenen Resultate sich für *Luft* und andere Gase bei geringem Druck eine andere Abweichung von der Regel zeige als bei hohem Druck nach Regnault.

Ph. Jolly (2) hat die *Ausdehnungscoëfficienten einiger Gase* bestimmt nach dem Rudberg'schen Princip mit einem durch Beschreibung und Abbildung näher erläuterten einfachen und leicht zu handhabenden Instrument, welches zugleich als *Luftthermometer* sich empfiehlt. Die untersuchten Gase zeigten die nachstehenden nach ihrer Grösse geordneten Mittelwerthe der Ausdehnungscoëfficienten :

Name der Gase	Ausdehnungscoëfficient
Wasserstoff	0·0036562
Stickstoff	0·0036677
Atm. Luft	0·0036695
Sauerstoff	0·0036743
Kohlensäure	0·0037060
Stickoxydul	0·0037067.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1339 bis 1344 u. das. 1455 (Corresp.). —

(2) Fogg. Ann. 1874, Jubelbd., 82 bis 101.

L. Dufour (1) hat weitere (2) Untersuchungen über die *Temperaturänderung bei der Diffusion von Gasen* durch poröse Scheidewände mitgetheilt. Der Einfluss des trockenen oder feuchten Zustands der die poröse Scheidewand berührenden Gase ist durch folgende Sätze zusammengefasst : 1) Wenn ein trockener Strom von Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas die Wände eines porösen Gefäßes durchdringt, oder ein Gefäß, welches Bruchstücke der porösen Substanz enthält, so entsteht eine Temperaturerniedrigung, welche nach und nach geringer wird und endlich verschwindet. 2) Wenn feuchte Ströme derselben Gase unter den nämlichen Bedingungen circuliren, so entsteht eine Erwärmung, welche auch sich vermindert und endlich aufhört. 3) Die Erwärmung wie die Erkaltung sind mehr oder weniger beträchtlich je nach dem vorherigen Zustand des porösen Gefäßes. Die größten Aenderungen entstehen, wenn ein trockener Strom auf einen feuchten, oder umgekehrt, folgt. 4) Diese Temperaturänderungen entstammen wahrscheinlich einer Absorption von Wasserdampf durch die poröse Substanz oder einer Entwicklung dieses Dampfs. — Versuche über Diffusion ohne Druckänderung führten zu folgenden Schlüssen : 5) Wenn Luft von der einen Seite und von der anderen Seite Wasserstoff oder Leuchtgas in Berührung sind mit der porösen Scheidewand, so ruft die entstehende Diffusion eine Temperaturänderung hervor, die aber für die eine und die andere Seite der Diffusionswand in verschiedenem Sinne erfolgt. 6) Es findet eine Temperaturerniedrigung statt auf derjenigen Seite, wo sich das dichtere Gas befindet, somit derjenigen Seite, an welcher der stärkere Strom anlangt. Auf der entgegengesetzten Seite findet eine Temperaturerhöhung statt. 7) Diese Temperaturänderungen sind festgestellt worden sowohl wenn die an der Diffusion Theilnehmenden Gase trocken, als auch wenn sie mit Feuchtigkeit beladen waren. Wenn die Gase ohne vorgängige Austrocknung

(1) N. Arch. ph. nat. 49, 101 bis 133. — (2) Jahresber. f. 1872, 43.

werden, so erfolgt die erwähnte
 a. Allein dann wirkt wahrschein-
 erdampf. 8) Die Grösse der Tem-
 usion ist verschieden je nach den
 nden. Sie erschien immer bedeu-
 asion. 9) Von den beobachteten
 de Rechenschaft die Annahme, daß
 strom eine Erwärmung erzeugt auf
 Wand eintritt, und eine Abkühlung
 r austritt. Indem nun die Ströme
 Dichte abhängige Stärke besitzen,
 ung auf der einen Oberfläche der
 ine Abkühlung auf der anderen. —
 ung zeigt folgende Erscheinungen :
 eines leichteren Gases von einer
 Gefäls begleitet ist, so ändert sich
 nig und vorwiegend im Sinne einer
 Fallens des Manometers nach Er-
 ls und während der Ausgleichung
 atur mehr oder weniger rasch um
 tenden Betrag. 12) Wenn die Exos-
 von einer Druckverminderung im
 so ändert sich die Temperatur nur
 im Sinne einer Abnahme. 13) Wäh-
 meters nach Erlangung des nieder-
 er Ausgleichung der Drucke steigt
 weniger rasch um einen verhältnis-
 14) Dieser Gang der Temperatur
 der Diffusion erklärt sich passend
 e der Diffusion entstammende ther-
 munt mit den vorerwähnten Gesetzen
 ch mit einer gewissen Verzögerung,
 sammendrückung oder Verdünnung
 ender Gases hervorgerufenen Aen-

L. Dufour (1) hat durch fernere verschiedenartige Versuche gezeigt, daß bei der Diffusion von zwei *Luftmengen* von verschiedenem Feuchtigkeitsgrad durch eine poröse Scheidewand der stärkere Strom von der trockneren Luft zur feuchteren hin-geht (2).

E. Reusch (3) beschreibt aus Anlaß von Dufour's (4) Versuchen über den *Diffusionsstrom von trockener zu feuchter Luft* eine hierhergehörige Beobachtung an einem Diffusionsrohr mit Hydrophanplatte.

Nach Versuchen von A. Mergel (5) lassen sich die von Feddersen (6) untersuchten Erscheinungen von Thermodiffusion von Gasen durch poröse Körper und die von Dufour (7) beobachteten Erscheinungen der Diffusion zwischen Luftmengen von verschiedenem Feuchtigkeitszustand auch im Pflanzenorganismus darthun, wo die günstigsten Bedingungen zu ihrer Erzeugung sich vereinigt finden.

Fr. C. G. Müller (8) hat durch eine Untersuchung über die *Diffusion von Gasen* durch die Wandung von *Seifenblasen* bewiesen, daß die dünne Flüssigkeitshaut, wie sie die Wandung der Seifenblasen bildet, den Gasen einen schnellen Durchtritt gestattet und dem Graham'schen Gesetz entsprechend die leichteren Gase schneller hindurchdringen als schwerere. Eine mit Wasserstoff gefüllte Blase wird in einer Umgebung von atmosphärischer Luft beträchtlich kleiner, umgekehrt nimmt eine mit Luft erfüllte Blase in Wasserstoff bedeutend an Volum zu. Keine Volumänderung konnte festgestellt werden bei einer mit Aethylengas gefüllten Blase, dessen Dichte wenig von derjenigen der Luft abweicht, sowie bei lufteerfüllten Blasen in Luft.

(1) N. Arch. ph. nat. 49, 316 bis 337; im Ausz. Compt. rend. 79, 961. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 43. — (3) Pogg. Ann. 153, 365. — (4) Jahresber. f. 1872, 43. — (5) Compt. rend. 1873, 77, 1468 u. 1874, 79, 884; N. Arch. ph. nat. 49, 165 u. 50, 70. — (6) Jahresber. f. 1873, 15. — (7) Jahresber. f. 1872, 43 und diese Seite oben. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1401, 1762.

J. Puluj (1) hat die *Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur* (2) aus Transpirationsversuchen zwischen 13.4° und 27.2° abgeleitet. Es ergab sich $\eta = 0.00017889 + 0.00000042799 \cdot \vartheta$. Bringt man diese Gleichung auf die Form $\eta = \eta_0 (1 + \alpha \vartheta)^n$, worin α den Ausdehnungscoefficienten der Luft bedeutet, so erhält man $n = 0.652776$. Die von der Hypothese der molekularen Stöße ausgehende Theorie der Gase führt zu dem Gesetze, daß die Reibungsconstante der Luft der absoluten Temperatur proportional sein soll, d. h. $\eta = \eta_0 (1 + \alpha \vartheta)^{1/2}$, verlangt also für n den Werth 0.5.

J. Plateau (3) hat der französischen Academie eine „experimentelle und theoretische Statik der allein unter dem Einfluß der Molekularkräfte stehenden *Flüssigkeiten*“ eingereicht, in welcher Er Seine (4) früheren Untersuchungen über die Gleichgewichtsgestalten tropfbarflüssiger Massen zusammenfaßt, berichtigt, ergänzt und geschichtliche Mittheilungen giebt.

A. Barthélemy (5) hat eine Experimentaluntersuchung veröffentlicht über die *Schwingungen von Flüssigkeitsoberflächen* von bestimmter Gestalt.

Ch. Tomlinson (6) giebt weitere (7) Mittheilungen über die Bewegungen von *Campher* und gewisser *Flüssigkeiten auf Wasser*, die Er durch die Wiedergabe von Beobachtungen älterer Forscher einleitet.

A. Obermayer (8) beschreibt die strahlenförmige *Ausbreitung* der concentrirten *Lösungen von Anilinfarben* in käuflichem Anilin *auf Wasser*. Er findet darin eine neue Bestätigung der van der Mensbrughe'schen (9) Ansicht, wonach die Spannung in der Oberfläche einer Flüssigkeit durch das Dar-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, Febr.-Heft u. 70, 243; im Ausz. Wien. Ann. 1874, 24; Chem. Centr. 1874, 178. — (2) Vgl. O. E. Meyer, Jahresber. f. 1873, 16. — (3) Compt. rend. 79, 38. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 2, 5; f. 1852, 2; f. 1856, 6; Ph. J. 1857, 18; Jahresber. f. 1870, 38. — (5) Ann. chim. phys. [5] 11, 100 bis 122. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 4, 654, 672. — (7) Jahresber. f. 1869, 40; f. 1873, 26. — (8) Pogg. Ann. 151, 180. — (9) Jahresber. f. 1869, 39.

aufbringen eines Tropfens einer anderen Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung vermindert, und zur Bewegung der Oberflächentheilchen nach jenen Richtungen Veranlassung gegeben wird, wo noch die ursprüngliche Spannung herrscht.

J. Moutier (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich des Archimedischen Princips und der *Capillarerscheinungen*.

Decharme (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Capillarität* fortgesetzt. Derselbe (4) theilt die Höhen mit, bis zu welchen Wasser in porösen Körpern verschiedenen Ursprungs und von verschiedenen Dimensionen in je gleichen Zeiten emporsteigt.

Aug. Guerout (5) hat Untersuchungen angestellt über den *Ausfluß von Flüssigkeiten in Capillarröhren*, welche senkrecht standen, so daß der Ausfluß allein durch das Flüssigkeitsgewicht erfolgte, und deren beide Enden in die Flüssigkeit tauchten, so daß jede Wirkung der Capillarität vermieden war. Bei dem *Wasser* war die Ausgabe unabhängig von der Länge der Röhre und direct proportional der vierten Potenz des Durchmessers. Es wurden dann an der nämlichen Röhre nach und nach Diaphragmen mit verschieden großen Oeffnungen angebracht und in den verschiedenen Fällen die mittlere Ausflugs- geschwindigkeit bestimmt durch Division der in der Zeiteinheit ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge durch die Fläche der Oeffnung :

Durchmesser des Rohrs = 1.08 mm							
Durchmesser der Oeffnung	1.08	0.80	0.72	0.67	0.59	0.54	0.50
Abstand der Röhrenwand von dem Umfang der Oeffnung	0.00	0.14	0.18	0.205	0.245	0.27	0.29
Mittlere Geschwindigkeit in der Secunde	802.0	464.0	512.0	596.00	690.00	744.0	827.00.

Es sind also die Geschwindigkeiten bei den von der Wand mehr entfernten Oeffnungen viel größer als diejenigen bei Diaphrag-

(1) Instit. 1874, 220. — (2) Compt. rend. 79, 462; ausführlich Ann. chim. phys. [5] 11, 145 bis 208 u. 318 bis 342. — (3) Jahresber. f. 1873, 26. (4) Ann. chim. phys. [5] 3, 417; Compt. rend. 79, 1832. — (5) Compt. rend. 79, 351.

— Guérout (1) hat ferner den Coëfficienten des capillaren Wasser gefundenen Werthe der die in 1 Sec. ausgeflossene Anzahl

Ausflusscoëfficient
3045
3110
3190
3270
3350
3440
3525
3615
3708
3795
3880

metrische Reihe von dem Verhältniss von *Salzlösungen* wächst eben-temperatur; für eine Kaliumsulfat-Verhältnisszahl 1·026, für eine Kalium-Verhältnisszahl 1·046. Bei der starken Abnahme der Löslichkeit der Salzmoleküle mit der Temperatur wird die Diffusion in den capillaren Geweben Frostes nicht auf einem Gefrieren, sondern auf einer Vernichtung der Beweglichkeit

ausgemerkt (2) über den Einfluss der Temperatur auf die *Ausflussgeschwindigkeit von Wasser* (3), dass durch G. Hagen (4) auf die Strömung durch Capillaren und später nachgewiesen worden ist, dass auch in weiteren Röhren denselben Gesetzen unterliegt aus angestellten Beobachtungen

(2) Pogg. Ann. 1853, 44. — (3) Pogg. Ber. 1854 u. 1869. — (4) Siehe den nach-

das Gesetz der Ausflusgeschwindigkeit ganz allgemein hergeleitet habe.

O. E. Meyer (1) kam durch hydraulische Versuche über die *Fortpflanzung des Drucks* und über die *Strömung des Wassers* durch ein cylindrisches Rohr von 3000 m Länge und 7 mm Weite, zu welchen die Bleiwaarenfabrik von A. Andersson in Breslau günstige Gelegenheit bot, zu folgenden Ergebnissen: 1) Der Druck pflanzt sich im Wasser mit der Geschwindigkeit des Schalls fort. 2) Das Poiseuille'sche (2) Gesetz gilt nicht bloß für den Ausfluß des Wassers durch Capillarröhren, sondern auch durch Röhren größerer Weite, falls dieselben hinreichend lang sind. Es wurde bestätigt gefunden für eine Röhre von 7 mm Durchmesser und 250 bis 3000 m Länge. Jedoch bedarf es der Hinzufügung einer Correction.

Nach Versuchen von W. Durham (3) über die *Suspension von Thon in Wasser* wird diese Fähigkeit des Wassers, Thon suspendirt zu halten, verringert durch Zusatz von Säuren oder Salzen und erhöht durch Zusatz geringer Mengen von Alkalien oder ihrer Carbonate und von Kalk. — Entsprechenderweise hatte St. Hunt (4) beobachtet, daß das Mississipiwasser, welches 1 bis 2 Tausentel suspendirte Substanz und zwar hauptsächlich Thon enthält, in 12 bis 18 Stunden geklärt wird durch Zusatz von Seewasser, oder von Salz, Magnesiumsulfat, Alaun oder Schwefelsäure, und hierin die Ursache der Schlammabsätze beim Einmünden des Flusses in den Golf von Mexico gefunden.

Nach Versuchen von U. Gayon (5) ist die *Endosmose* durch die *Doppelmembran*, welche den Inhalt der *Vogeleier* einhüllt, von der äußeren nach der inneren Oberfläche rasch und stark, dagegen fast null von innen nach außen.

R. Sachsse (6) hat durch Umrechnung der Resultate Graham's (7) über die *Diffusion der Salze*, insbesondere für die

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 1 bis 10. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139. — (3) Chem. News 30, 57. — (4) Chem. News 30, 97. — (5) Compt. rend. 73, 848. — (6) Chem. Centr. 1874, 237. — (7) Jahresber. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62.

len, daß mit dem Wachsen des der aus einer Salzlösung in das nden Moleküle fällt. Eine Aus- di, von welchem verhältnißmäßig

die *gleichzeitige Diffusion von* rechselseitig zersetzen, also die liche Säure enthalten untersucht g giebt eine gedrängte Uebersicht

Dieselbe enthält die relativen len Mischungen gleicher Gewichts- /erdünnung entsprechen, bezogen erschiedenen Mischungen gemein- n einer besonderen Columne ge- ven Diffusionscoëfficienten für je erechnet aus den Ergebnissen mit 25 Salz auf 100 Wasser, um die dlichen Versuchsfehler stattfinden- erthe zu mindern. In der letzten e der Diffusionscoëfficienten der n Salze gegeben nach den Be- (M) oder Beilstein (B) oder

bie 122; Ann. chim. phys. [5] 20, 546; 528.

*Relative Coëfficienten der gleichzeitigen
Gehalt an jedem Salz*

		20	10	5
KCl	: K ₂ O, N ₂ O ₅		1.814	1.215
KBr	: "		1.389	1.212
KJ	: "		1.814	1.157
K ₂ O, Mn ₂ O ₇	: "			
KF	: "		0.707	0.768
K ₂ O, CrO ₃	: "			0.617
K ₂ O, SO ₃	: "			0.550
K ₂ O, CO ₂	: "		0.520	0.506
KCl	: K ₂ O, CO ₂			2.500
KBr	: "			2.506
KJ	: "			2.784
K ₂ O, Cl ₂ O ₇	: "			
K ₂ O, Cl ₂ O ₆	: "			
K ₂ O, CrO ₂	: "			1.164
K ₂ O, SO ₂	: "			1.027
KCl	: K ₂ O, SO ₂			1.102
K ₂ O, Cl ₂ O ₃	: "			1.618
K ₂ O, Cl ₂ O ₄	: "			
NaCl	: Na ₂ O, N ₂ O ₅	1.416	1.286	1.154
Na ₂ O, SO ₂	: "			0.465
Na ₂ O, SO ₃	: NaCl			0.286
N ₂ H ₄ O, N ₂ O ₅	: NH ₄ Cl	0.732	0.802	0.880
BaO, N ₂ O ₅	: BaCl ₂			0.804
MgO, SO ₂	: MgO, N ₂ O ₅		0.270	0.307
MgO, SO ₃	: MgCl ₂		0.215	0.171
KCl	: NaCl	1.644	1.686	1.620
NH ₄ Cl	: "	1.398	1.391	1.272
CaCl ₂	: "		0.622	0.654
BaCl ₂	: "		0.668	0.654
HgCl ₂	: "			0.652
SrCl ₂	: "	0.592	0.612	0.629
MgCl ₂	: "		0.537	0.549
HCl	: KOH		6.498	5.208
NH ₄ Cl	: "	0.941	0.875	0.899
BaCl ₂	: "		0.401	0.400
	: K ₂ O, N ₂ O ₅		5.208	4.149
	: "	1.171	1.055	1.000
	: "			0.415
	: Na ₂ O, N ₂ O ₅	1.404	1.527	1.577
	: "		1.115	1.160
	: "	0.684	0.610	0.659
	: "	0.521	0.557	0.617
	: "	0.702	0.695	0.626
	: "		0.587	0.620
	: "			0.589
	: K ₂ O, SO ₃		2.770	2.299
	: "			1.017
MgO, SO ₂	: "			0.876
Al ₂ O ₃ , 3 SO ₂	: "			

Mittel für	Verhältnisse bei ge- trennter Diffusion
2.5	
1.14	1.054 B
1.14	
1.13	1.04 G
0.82	
0.777	
0.62	0.801 G
0.60	0.736 B
0.50	0.777 B
2.45	1.357 B
2.40	
2.37	
1.82	1.238 G
1.23	1.091 G
1.09	{ 0.948 B
	{ 1.031 G
2.14	1.431 B
1.54	1.259 G
1.11	1.050 G
0.51	
0.42	{ 0.644 B
	{ 0.590 M
0.91	1.005 G
0.84	
0.84	
0.83	
1.56	1.200 B
1.26	1.247 G
0.65	
0.65	{ 0.757 M
	{ 0.837 G
0.65	
0.63	
0.55	
4.16	
0.86	0.980 G
0.41	{ 0.572 M
	{ 0.672 G
3.73	
1.00	0.993 G
0.44	
1.56	1.157 G
1.18	
0.66	
0.65	
0.64	
0.64	
0.63	
2.17	
0.99	0.994 G
0.89	0.882 M
0.51	

*Relative Coëfficienten der gleichzeitigen**G e h a l t a n j e d e m S a l z*

	20	10	5
K ₂ O, SO ₃ : Na ₂ O, SO ₃			1·478
MnO, SO ₃ : "			0·506
MgO, SO ₃ : "			0·487
ZnO, SO ₃ : "			0·482
CuO, SO ₃ : "			0·425
ZnO, SO ₃ : MgO, SO ₃			0·871
MgO, SO ₃ : MnO, SO ₃			0·978

In den vorstehenden Versuchswerthen kann Marignac kein allgemeines Gesetz entdecken, welches diese Erscheinungen regelt oder eine Beziehung herstellt zwischen den relativen Coëfficienten der gleichzeitigen Diffusion der zwei Salze und ihren Diffusionscoëfficienten im getrennten Zustand. Bei gleichen Apparaten und dem nämlichen Concentrationsgrad ist immer der Mengenunterschied für die vereinigten Salze gröfser, als für die getrennten Salze. Der Zuwachs dieses Unterschieds kommt vorwiegend von einer Verlangsamung der Diffusion des weniger diffusiblen Salzes. Das am meisten diffusible Salz erfährt im Allgemeinen keine beträchtliche Aenderung in der Diffusion, manchmal eine sehr kleine Vermehrung, häufiger eine Verminderung, aber stets in geringerem Grad als das weniger diffusible Salz. Bei Mischungen zweier Salze, welche fähig sind Doppelsalze zu bilden, erkennt man keinerlei Bestreben, sich wechselseitig in äquivalenten Mengen mit fort zu reißen. Wahrscheinlich sind daher die Doppelsalze in Lösung nicht völlig gebildet (1). Eine bemerkenswerthe Trennung eines Salzes in Säure und Base durch die Diffusion wurde bei keinem der angestellten Versuche beobachtet. Die verschiedenen Säuren und die verschiedenen Basen behaupten die nämliche Reihenfolge der Diffusibilität in allen ihren Verbindungen, indem die sauren und

(1) Vgl. bezüglich hiermit übereinstimmender Ergebnisse Favre und Valson Jahresber. f. 1872, 88; f. 1873, 91.

Diffusion verschiedener Salze.

für 100 Wasser			Mittel für	Verhältniß bei ge- trennter Diffusion
2.5	1.25	0.625	2.5	
1.466	1.437	1.400	1.46	1.301 B
0.499	0.538		0.52	
0.507	0.531		0.51	{ 0.718 B 0.528 M
0.509	0.492		0.49	
0.441	0.475		0.45	0.640 B
0.857	0.801		0.84	1.028 G
0.960	0.971		0.97	

die basischen Radicale der untersuchten Salze sich in folgende mit den mehr diffusiblen beginnende Reihen ordnen :

Negative Radicale :

{ Chlor
{ Brom
{ Jod
Salpetersäure
{ Chlorsäure
{ Ueberchlorsäure
{ Uebermangansäure
Fluor
Chromsäure
Schwefelsäure
Kohlensäure

Positive Radicale :

Wasserstoff
{ Kalium
{ Ammonium
Silber
Natrium
{ Calcium
{ Strontium
{ Baryum
{ Blei
{ Quecksilber
{ Mangan
{ Magnesium
{ Zink
Kupfer
Aluminium.

Nach Guthrie's (1) Anschauungen über Salzlösungen und Krystallwasser besitzt jedes in Wasser lösliche Salz die Fähigkeit, sich in einem bestimmten Verhältniß mit Wasser zu vereinigen zu einer festen Verbindung von bestimmter Krystallform und bestimmtem Schmelz- und Erstarrungspunkt. Derselbe nennt solche nur unter 0° bestehende Körper „Kryohydrate“. So verbinde sich Chlornatrium mit 10.5 (? 10) Molekülen Wasser und

(1) Chem. News 30, 237.

werde damit bei -23° fest; Chlorammonium verbinde sich mit 12 Molekülen Wasser und erstarre bei -15° . Es scheinen die Kryohydrate vom niedrigsten Erstarrungspunkt am wenigsten Wasser zu besitzen.

Lecoq de Boisbaudran (1) und D. Gernez (2) führen einen Prioritätsstreit bezüglich Ihrer Beobachtungen über *übersättigte Lösungen*.

D. Gernez (3) hat in derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur willkürlich die oktaëdrische und die prismatische Varietät des Schwefels erzeugt, je nachdem Er in eine *übersättigte Lösung von Schwefel* in Benzin oder Toluol einen oktaëdrischen oder einen prismatischen Krystall oder auch beide zugleich einführte.

Nach L. C. de Coppet (4) ist das *wasserfreie Natriumsulfat*, welches man durch Trocknen des Glaubersalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temperatur und noch zwischen 32° und 32.5° erhält, in seinem ganzen Verhalten nicht identisch mit dem über 33° aus dem Glaubersalz entstehenden wasserfreien Natriumsulfat. Die erstere Modification veranlaßt stets die sofortige Ausscheidung von Glaubersalz in Berührung mit übersättigten Lösungen desselben. Die zweite hat nicht nur nicht diese Eigenschaft, sondern man kann durch Lösen derselben in kaltem Wasser unter Vermeidung von Erwärmung übersättigte Glaubersalzlösungen erhalten. Auch verwandelt sich die erstere Modification in die zweite, wenn man sie wenig über 33° erwärmt. Einige von D. Gernez (5) vorgebrachte Einwendungen widerlegt de Coppet (6).

Ferner hat de Coppet (7) die nachverzeichneten Temperaturerhöhungen beim Zusammenbringen von 20 g zwischen 100°

(1) Compt. rend. 79, 802, 1074. — (2) Compt. rend. 79, 912. — (3) Compt. rend. 79, 219. — (4) Compt. rend. 78, 194; Dingl. pol. J. 211, 265. — (5) Compt. rend. 78, 283. — (6) Compt. rend. 78, 498. — (7) Compt. rend. 79, 167.

und 200° entwässertem Natriumsulfat mit 4 g Wasser beobachtet, und zwar bei Temperaturen, bei welchen die bekannten Hydrate des Natriumsulfats nicht bestehen können und die gesättigte Lösung dieses Salzes dasselbe nur in wasserfreiem Zustande absetzt. Das Steigen des Thermometers dauerte manchmal mehrere Minuten.

	Thermometer im Luftbad		Thermometer im Salz		
	vor	nach	vor	nach	Unterschied
1. Versuch	39.75°	39.8°	39.75°	41.85°	2.1°
2. „	51.2	51.8	51.2	57.1	5.9
3. „	71.6	71.7	71.6	78.0	6.4
4. „	90.15	90.8	90.1	100.5	10.4.

Zur Erklärung nimmt de Coppet an, daß die Natriumsulfatlösung ein Gemenge verschiedener Verbindungen enthält, hervorgehend aus einer theilweisen Zersetzung des Salzes durch Wasser oder irgend welcher theilweisen Modification in der chemischen Constitution, und daß das Verhältniß der in Lösung bestehenden Verbindungen sich continuirlich mit der Concentration und der Temperatur ändere.

F. M. Raoult (1) hat Seine (2) Versuche über die Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen ausführlicher mitgetheilt.

Nach Versuchen von J. Y. Buchanan (3) über die Absorption von Kohlensäure durch Salzlösungen wird die Kohlensäure durch Calciumsulfatlösungen etwas mehr als durch Wasser, aber nach dem nämlichen Gesetz der Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck absorbiert. Magnesiumsulfatlösungen unterscheiden sich wenig von Wasser bei geringer Zeitdauer der Einwirkung; bleiben dagegen Kohlensäure und Lösung beträchtliche Zeit in Berührung, so wird der Unterschied der Coeffici-

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 262 bis 274. — (2) Jahresber. f. 1878, 88. —

(3) Lond. R. Soc. Proc. 33, 192 bis 196 u. 488 bis 495.

enten für Wasser und für Salzlösung sehr merklich, indem der letztere für höhere Drucke kleiner und für niedrige Drucke grösser ist als derjenige für Wasser.

Aus besonderen Annahmen über das Wesen und Wirkungsmaafs der *Cohäsion* leitet West (1) folgende Werthe für die Abstände der Molekülmittelpunkte ab :

Für Gase und Dämpfe	665	Milliontelmillimeter
„ Wasser bei 4°	62	„
„ Gold bei 0°	41	„
„ die Unter-Moleküle des Wassers bei 4°	14	„

G. Baumgarten (2) zieht aus Versuchen über die *Elasticität von Kalkspathstäbchen* folgende Hauptschlüsse : 1) Die Biegung eines Stäbchens ist unabhängig von der Stellung der Seitenfläche. 2) Die Biegung hängt, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, von den Dimensionen in der nämlichen Weise ab, wie bei unkrystallinischen Medien : sie ist wie dort direct proportional dem Cubus der Länge, indirect proportional der Breite, indirect proportional dem Cubus der Dicke. 3) Es existirt keine Symmetrie gegen die Hauptaxe. Vielmehr zeichnen sich die im Krystalle ausgezeichneten Richtungen rechts- und linksum von der Hauptaxe auch in der Biegungscurve aus. 4) Bei Stäbchen nach Richtungen der Kante findet Minimum der Biegung und 5) bei solchen nach Richtung der kurzen Rhombusdiagonale Maximum der Biegung statt. 6) Es scheint, daß die Biegungsoberfläche von allen Flächen einer rhomboëdrischen Grundform längs einer Curve tangirt werde. 7) Die Biegungen sind nicht proportional den Gewichten, sondern deren Zunahmen werden geringer bei grösserem Gewicht und zwar schon in weiter Entfernung von der Elasticitätsgrenze.

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 483; Compt. rend. 78, 1279. — (2) Pogg. Ann. 153, 369 bis 397.

H. Buff (1) hat die *Elasticitätscoëfficienten der Metalle* aus Biegungsversuchen mit an beiden Enden aufgelegten und in der Mitte belasteten Stäben abgeleitet. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Höhe h , Breite b und Länge l der Stäbe, die einer jeden durch die Belastung P bewirkten Biegung entsprechende Pfeilhöhe u und die Elasticitätscoëfficienten E .

Name des Stoffs	h mm	b mm	l mm	P g	u mm	E
Gußstahl	2·410	8·517	500	100	1,25	20960
Gußstahl	2·410	8·517	600	100	2,15	21056
Schmiedeeisen	2·595	10·325	600	100	1·50	19760
Schmiedeeisen	2·660	10·800	500	200	1·63	19790
Schmiedeeisen	5·096	7·702	600	2000	2·23	20940
Schmiedeeisen	5·096	7·702	500	3000	4·42	20860
Schmiedeeisen	7·702	5·096	600	3000	3·33	20900
Gußseisen	4·020	10·530	600	200	1·10	14352
Kupfer	2·626	9·920	600	100	2·45	12270
Zink	3·598	9·747	600	50	0·50	11900
Zink	3·598	9·747	600	100	1·10	10800
Blei	7·483	10·020	600	100	0·60	1862
Weißes Glas	3·000	7·500	500	50	1·03	7490
Eichenholz	4·550	10·050	500	50	2·20	835
Tannenholz	4·890	9·900	500	100	1·60	1699
Buchenholz	4·790	10·050	500	100	2·95	959.

O. E. Meyer (2) macht in einer Abhandlung über die *Theorie der elastischen Nachwirkung* die Annahme, daß die elastischen Kräfte in Körpern unvollkommener Elasticität nicht nur von den Verrückungen, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher erstere vor sich gehen. Aus diesem Grundsatz bildet Derselbe ohne Rechnung die Fundamentalformeln für die Theorie unvollkommener Elasticität, indem Er nur die relativen Verrückungen der Theilchen, wie es gewöhnlich in der Theorie der Elasticität geschieht, so klein annimmt, daß deren Quadrate und höhere Potenzen gegen die erste vernach-

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 349. — (2) Pogg. Ann. 155, 108.

lässigt werden dürfen, wonach dann auch nur die ersten Potenzen der Geschwindigkeiten beibehalten werden müssen, welche letztere ja nichts anderes als die Differentialquotienten der Verrückungen sind.

R. Gnehm (1) bestimmte den *Erweichungspunkt* und den *Schmelzpunkt* von *Legirungen*, indem Er zwei in einandergefügte oxydfreie Ringe an einem umgehakten Eisendraht in ein erwärmtes Oel- oder Paraffinbad hängte und die Temperaturen beobachtete, bei welchen sich die Ringe zunächst zu Ellipsen verlängerten, um endlich ein verticales Band zu bilden, und schliesslich abfielen.

Legirung		Erweichungs- punkt	Schmelzpunkt
Zinn	Blei		
2	5	185°	189°
2	6	189	194 bis 195
2	7	192	198
2	8	202	208 bis 210.

In einer Abhandlung über *katalytische Wirkungen* legt G. Hüfner (2) zunächst die geschichtliche Entwicklung des Begriffs dar, wonach Berzelius zuerst, wie W. Weber (3) hervorhebt, „die Abhängigkeit der unmittelbaren Wechselwirkung zweier Körper von der Gegenwart eines dritten vermuthet und die daraus resultirenden Kräfte mit dem Namen der katalytischen bezeichnet hat“, Bunsen (4) aber durch die Hervorhebung der Wesenseinheit von katalytischer Wirkung und Massenwirkung den Anstoss zu der jetzigen klareren Einsicht gegeben habe. Der Name „katalytische Wirkung“ drückt den allgemeinen Begriff der fraglichen Wirkungen aus, unabhängig von der Art der mitwirkenden, aber nicht selbst an der chemischen Umsetzung theilnehmenden Moleküle, dagegen „Massenwirkung“ nur eine besondere Art derselben, insofern damit die Beihülfe nur solcher Moleküle gemeint ist, welche von gleicher Art wie

(1) Monit. scientif. [3] 4, 424. — (2) J. pr. Chem. [2] 110, 148 bis 157, 385 bis 408. — (3) Elektrodynamische Maassbestimmungen, Abhandl. d. K. S. Ges. d. Wissensch. 1846, S. 376. — (4) „Gasometrische Methoden“ S. 267.

eins der sich zersetzenden Moleküle sind. Bei den „katalytischen Wirkungen im engeren Sinne“ sind die mithelfenden Moleküle in ihrer Qualität gerade verschieden von dem oder von den sich zersetzenden. Bei allen katalytischen Erscheinungen dürfen Aeufserungen derselben chemischen Anziehungskräfte erblickt werden, wie in den bekannten chemischen Vorgängen. Hüfner zeigt dann durch eine elementare Betrachtung, daß sich in der That Größenbeziehungen zwischen bloßen Anziehungskräften denken lassen, die von 3 auf einander wirkenden Molekülen 2 zum Zerfalle bringen, doch das dritte nicht, oder von 2 auf einander wirkenden das eine aber das andere nicht, und erklärt in diesem Sinne beispielsweise die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinmohr sowie die Entzündung von frei ausströmendem Wasserstoffgas bei Berührung mit Platinschwamm. Derselbe erörtert ferner, weshalb durch Katalyse bedingte Umsetzungen nicht rückgängig werden und weshalb gewisse Umsetzungen ohne Beihülfe von Katalysoren überhaupt gar nicht beginnen können, indem Er in beiden Fällen das Hinderniß sieht in dem Beschränktsein der Wirksamkeit chemischer Anziehungen auf winzigste Entfernungen und in der raschen Abnahme derselben mit wachsender Entfernung. Die unbegrenzte Leistungsfähigkeit katalytisch wirkender Moleküle findet Er darin, daß die chemische Anziehung, welche von bestimmten Atomen oder Atomgruppen auf den Katalysor geübt wird, nur zu einer Dehnung seines Moleküls, nicht aber zu einer völligen Zerreißung desselben hinreicht.

G. Gustavson (1) hat Versuche über *doppelte Umsetzung auf trockenem Wege* ausgeführt. Die nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der bei Einwirkung der verzeichneten Körper in zugeschmolzenen Röhren durch Erhitzen auf 150 bis 200° eingetretenen Doppelumsetzung in Procenten. Die eingeklammerten Zahlen sind nicht die Ergebnisse directer Versuche, sondern aus dem Resultat der umgekehrten Umsetzung abgeleitet.

(1) Ann. chim. phys. [5] 20, 200 bis 227.

Mischung	Mittelwerth der Umsetzung
4 BCl ₃ + 3 CBr ₄	10·12; (10·20)
4 BBr ₃ + 3 CCl ₄	89·97
SiCl ₄ + CBr ₄	12·46
SiBr ₄ + CCl ₄	(87·54)
TiCl ₄ + CBr ₄	43·61
TiBr ₄ + CCl ₄	(56·39)
4 AsCl ₃ + 3 CBr ₄	71·78
4 AsBr ₃ + 3 CCl ₄	28·91
SnCl ₄ + CBr ₄	77·52
SnBr ₄ + CCl ₄	22·16.

Hiernach ergeben sich folgende Schlüsse : Je höher das Atomgewicht des mit dem Chlor vereinigten Elements (B, Si, Ti, As, Sn) ist, um so mehr wird das Chlor durch das Brom des Kohlenstofftetrabromids ersetzt; und andererseits : je höher das Atomgewicht des mit Brom vereinigten Elements ist, um so weniger wird das Brom durch das Chlor bei Einwirkung von Kohlenstofftetrabromid ersetzt.

Nach Versuchen von A. Potilizin (1) über die *gegenseitige Verdrängung der Haloïde* aus ihren Verbindungen wirkt das Brom auf die wasserfreien Salze CaCl₂, BaCl₂, SrCl₂ erst über 200° und die Menge des verdrängten Chlors hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Aus BaCl₂ werden von 250° ab bis zur Rothgluth 6 bis 96 Proc. Chlor verdrängt. Die Zeit der Einwirkung und die Menge des Broms scheinen keinen grossen Einfluss auszuüben. Wirkt Brom auf ein Gemenge aller 3 Chlormetalle ein, so ist die Menge des verdrängten Chlors um so grösser, je grösser das Atomgewicht des entsprechenden Metalls ist.

Auch Fr. Gramp (2) hat die *Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen* untersucht. Quecksilberchlorid wurde durch 6stündiges Erhitzen mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° zum grossen Theil zersetzt; Quecksilber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 733 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1728.

bromid wurde durch Jod mit und ohne Wasser nicht verändert. Auf Gold- und Platinchlorid sowie Palladiumchloridlösungen wirkt Jod nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Werden Arsenrichlorid und Jod trocken im Rohre auf 100° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten schöne rothe Krystalle aus, die wahrscheinlich eine Verbindung von Arsenrichlorid mit Chlorjod sind. Antimonpentachlorid liefert durch Erhitzen mit Jod auf 100° im geschlossenen Rohre schwarze Krystalle, die neben Antimon Chlor und Jod enthalten.

E. v. Meyer (1) hat eine umfassende Arbeit veröffentlicht über die *unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen* und die bei derselben sich äussernden Wirkungen der Affinität.

Der *erste Theil* handelt von der unvollständigen Verbrennung von *Kohlenoxyd-* und *Wasserstoffgemischen* mit *Sauerstoff* oder *Stickoxydul* und von dem *Einfluss des Stickstoffs* und *enger Röhren* auf die Verbrennung von CO- und H-Gemischen. In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Zahlenwerthe übersichtlich zusammengestellt :

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 273 bis 351.

I.

Nr. der Versuche	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Ge- misch ange- wandter O.	O bezogen auf den zur vollkomm. Verbrennung nöthig. = 1.	Verbr. H : Ver- brannt. CO	Affinitäts- coëf- ficient.
	H	CO				
1 { a b c	50.0 1	50.0 1	81.95	0.6390	2 : 1	2.0
			17.75	0.3550	3 : 1	3.0
			19.75	0.3850	3 : 1	3.0
2 { a b c d	50.6	49.4	11.80	0.2360	3 : 1	2.98
			15.15	0.3030	3 : 1	2.98
			mit N ₂ O			
			82.30	0.6460	2 : 1	1.953
			20.18	0.4086	3 : 1	2.98
3 { a b	57.75 1.367	42.25 1	mit N ₂ O			
			30.90	0.6180	3 : 1	2.19
			22.76	0.4552	4 : 1	2.98
4 { a b	67.35 2.063	32.65 1	mit N ₂ O			
			35.90	0.7180	4 : 1	1.94
5 { a b	67.70 2.096	32.30 1	20.78	0.4146	6 : 1	2.91
			34.05	0.6810	9 : 2	2.05
6	75.8 3.132	24.2 1	14.35	0.2870	7 : 1	3.34
			10.75	0.2150	10 : 1	3.195
7	81.89 4.522	18.11 1	10.85	0.2170	14 : 1	3.096
			10.34	0.2068	14 : 1	3.018
8	82.26 4.64	17.74 1	8.94	0.1788	19 : 1	3.325
			mit N ₂ O			
9	85.11 5.718	14.89 1	20.1	0.402	3 : 2	2.55
			24.6	0.492	3 : 4	2.05
10	87.0 1	63.0 1.702	13.85	0.277	1 : 1	2.75
			12.25	0.245	1 : 1	2.75
			35.85	0.717	1 : 2	1.47
11 { a b	26.8 1	73.2 2.702	8.55	0.171	4 : 5	2.35
			39.50	0.790	2 : 5	1.26
12 { a b c	25.45 1	74.55 2.98	28.30	0.566	1 : 2	1.572
			9.60	0.192	4 : 5	2.51

II. Versuche über den Einfluss des Stickstoffs.

Nr. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Gemisch angewandter O.	Auf 100 (H + O) angew. N.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
	H	CO				
14{a	52.05	47.95	28.0	—	5 : 2	2.802
14{b	1.086 :	1	28.0	184.0	2 : 1	1.8417
15{a	58.65	41.35	18.35	—	9 : 2	3.17
15{b	1.419 :	1	18.35	114.95	8 : 1	2.114
16{a	67.10	32.90	18.75	—	7 : 1	3.481
16{b	2.04 :	1	18.75	106.7	9 : 2	2.206
17{a	67.70	32.30	21.35	—	7 : 1	3.340
17{b	2.096 :	1	21.20	79.8	6 : 1	2.868

III. Versuche über den Einfluss enger Röhren.

Nr. der Versuche.	100 Vol. Gemisch enthalten		Auf 100 Gemisch angewandter O.	Durchmesser des Eudiomet. mm.	Verbr. H : Verbrannt. CO.	Affinitäts-coëfficient.
	H	CO				
18{a	64.0	36.0	16.06	21.0	6 : 1	3.428
18{b	1.777 :	1	—	12.5	18 : 2	3.714
19{a u. b	58.57	41.43	19.78	20 u. 21	10 : 3	2.558
19{c u. d	1.803 :	1	—	5.5	4 : 1	3.070
20{a	44.65	55.35	16.27	20.0	9 : 4	2.79
20{b u. c	1 :	1.24	—	5.5	9 : 4	2.79
21{a u. b	39.48	60.52	18.95	20.0	8 : 5	2.452
21{c	1 :	1.553	—	9.0	2 : 1	3.066

In allen Fällen hat sich der von Bunsen (1) aufgestellte Satz, dass die verbrannten Antheile des Gasgemisches in atomistischen oder besser molekularen Verhältnissen stehen, bestätigt. Derselbe ist auch gültig, wenn statt des Sauerstoffs Stickoxydul angewendet wird, sowie unter Umständen, welche auch

(1) Jahresber. f. 1858, 306; vgl. auch Jahresber. f. 1867, 89.

auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds verändernd einwirken, nämlich bei Verdünnung des Gasgemenges mit Stickstoff und bei Verpuffung desselben in engen Röhren. Neben den einfachen Proportionen 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 u. s. w. finden sich auch minder einfache, wie 5:2, 9:2, 5:4, 5:8, 10:3 etc. — Bei der Verbrennung *constanter* Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit *variirenden* Sauerstoffmengen (in weiten Eudiometern) erreichen die Affinitätscoefficienten ihr Maximum, wenn möglichst wenig Sauerstoff angewendet wird, das Gemenge sich also der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Diese Coefficienten drücken das Verhältniß aus, in welchem die Affinitäten gleicher Volume, also auch Moleküle H und CO zu O stehen, oder sie geben an, in welchem Maasse die Affinität eines Vol. CO zu O von der eines gleichen Vol. H übertroffen wird. Erstere ist = 1 gesetzt. Die Maximalwerthe der Coefficienten schwanken für Gemische, in welchen H dem Volum nach gleich dem CO ist oder mehr beträgt als dasselbe (H:CO von 1:1 bis 5.718:1) zwischen 2.93 und 3.43; das Mittel aller in Betracht kommenden Bestimmungen ist 3.14. In den Gemengen, welche mehr CO als H enthalten, sinken die Maximalwerthe unter 3; die äußersten Grenzen sind 2.75 und 2.35, das Mittel aus den Versuchen 10 bis 13: 2.54. — Wegen der sprungweisen Aenderung der verbrennenden Gase ist ein absolut constanter Werth der Affinitätscoefficienten geradezu unmöglich. Die relative Constanz derselben ist somit bemerkenswerth. Aus den Versuchen 1 bis 13 geht hervor, daß mit wachsendem *Wasserstoff* das Verhältniß der Affinitäten von H und CO gleich bleibt, während mit der Zunahme von *Kohlenoxyd* eine entschiedene Verstärkung in der Affinität dieses Gases zu Sauerstoff sich geltend macht. Auch bei vermehrten Sauerstoffmengen zeigt sich deutlich die Neigung zu einer Verminderung der Affinitätscoefficienten, wenn Kohlenoxyd überwiegt, wie sich auch aus einer Betrachtung der mit annähernd gleichen Quantitäten Sauerstoff angestellten Versuche ergibt. [Vgl. in den Tabellen (2 d und 10), (1 c, 15 a und 16 a), (4 a und 12 a), (2 b und 11 c), (13 b und 14 a)]. — Mit der Zunahme des Sauerstoffs sinken sprungweise die Affinitätscoefficienten.

cienten und nähern sich einem Minimum. Das ursprüngliche Verhältniß $H : CO$ scheint niemals erreicht zu werden, da der Wasserstoff wegen seiner größeren Verwandtschaft zum Sauerstoff vollständig verbrannt ist, wenn noch Kohlenoxyd übrig ist. — Die *Beimengung des indifferenten*, nicht an der Verbrennung theilnehmenden *Stickstoffs* beeinflusst diese in der Weise, daß die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff abgeschwächt (1), die des Kohlenoxyds in entsprechendem Maasse vergrößert wird. Diese Einwirkung ist besonders stark, wenn bei der Verbrennung des Gemenges *ohne Zusatz* von Stickstoff der Affinitätscoefficient seinem Maximum am nächsten war. So wird der Coefficient 3.431 (Vers. 16 a) auf 2.206 (Vers. 16 b) herabgedrückt, während im Vers. 15 a und b eine relativ größere Menge N ein Sinken des Coefficienten von 2.302 auf 1.8477 veranlaßt. — Der Einfluß des Stickstoffs ist in seinem Effecte dem des Kohlenoxyds analog, jedoch nicht vergleichbar, da letzteres durch seine partielle Vereinigung mit O an der Reaction theilnimmt. — Werden gleich zusammengesetzte Gemenge von CO, H und O einmal in *weiten* und sodann in *engen* Röhren verpufft, so ist das Resultat der meisten der ausgeführten Versuche ein verschiedenes, und zwar erscheint in letzterem Falle gewöhnlich die Affinität des Wasserstoffs vermehrt, die des Kohlenoxyds entsprechend vermindert. Eine wichtige Folgerung ergiebt sich aus diesen Versuchen: Die Affinitätsänderungen, welche einerseits durch Zusatz von Stickstoff, andererseits durch Verbrennung in engen Röhren hervorgebracht werden, können nicht — oder doch nur zum geringsten Theile — durch Temperaturunterschiede bedingt sein, da in beiden Fällen die Temperaturen in gleichem, die Affinitäten aber in entgegengesetztem Sinne geändert werden. — Um den in *engen* Röhren sich auf die Affinität äussernden Ein-

(1) Der hemmende Einfluß des Stickstoffs ist auch durch Versuche W. Müller's, Jahresber. f. 1866, 100; f. 1868, 134; f. 1871, 12, erwiesen worden, welche sich auf die langsame Oxydation begrenzter Mengen H, resp. CO durch Erhitzen mit Kupferoxyd beziehen. Jedoch geht aus denselben nicht hervor, ob sich die Wirkung des Stickstoffs in höherem Grade auf H äußert.

fluß zu erklären, muß, wie Meyer annimmt, als Hauptfactor die *Reibung* der Gase berücksichtigt werden. Wird diese vergrößert, wie es geschieht, wenn ein Gasgemisch statt in weiten in engen Röhren verbrennt, so zeigt sich in der Regel eine Zunahme der Affinität des Wasserstoffs, niemals eine Abnahme derselben.

Der *zweite Theil* handelt von der unvollständigen Verbrennung von *Kohlenwasserstoffen*. Meyer faßt die Resultate folgenderweise zusammen: Entstehen bei der unvollkommenen Verbrennung der Verbindungen CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 und CH_3CHO nur gasförmige Producte, so zeigt sich das Bestreben, ein molekulares Verhältniß, welches sich in ganzen Zahlen ausspricht, zwischen denselben herzustellen. Sind die Sauerstoffmengen so geregelt, daß sie mindestens genügen, sämtlichen Kohlenstoff der Verbindung in Kohlenoxyd überzuführen, daß sie jedoch *nicht* hinreichen, den Wasserstoff derselben zu oxydiren, so können 3 Theile α , β , γ des betreffenden Gases unterschieden werden, welche in mehr oder weniger einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen. α ist die vollständig zu CO_2 und H_2O , β die zu CO und H_2O verbrannte Portion, γ endlich der Rest, in welchem die Oxydation bei der Bildung von CO stehen geblieben, dessen Wasserstoff also nicht angegriffen ist. — Ob der Proceß der Verbrennung successiv, etwa derart verläuft, daß zuerst der Kohlenwasserstoff zu CO unter Abspaltung von H , und sodann diese Gemenge partiell oxydirt wird, läßt sich nicht entscheiden. Daß der vor der Verpuffung mit H verbundene Kohlenstoff ein starkes Bestreben zeigt, sich zunächst des Sauerstoffs zu bemächtigen, um CO zu bilden, ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den Versuchen und wird noch evidenter durch nachstehend mitgetheilte Beobachtungen bewiesen. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, bei Anwendung eines starken Ueberschusses von H und geringer Mengen O , macht sich diese mächtige Affinität des Kohlenstoffs geltend. Ist die erste Oxydationsstufe erreicht, dann tritt die partiell gesättigste Affinität des im Kohlenoxyd enthaltenen Kohlenstoffs vor der des Wasserstoffs zurück. Eine Vermehrung des Sauer-

stoffs äußert ihren Einfluss in der Weise, dass $\alpha + \beta$ wachsen, γ entsprechend abnimmt; γ verschwindet zuerst, β mit Eintritt der vollständigen Verbrennung. — Werden die mit Wasserstoff vermengten Kohlenwasserstoffe mit ungenügenden Mengen Sauerstoff verpufft, so sind ebenfalls molekulare Regelmäßigkeiten in dem Verhältniss der Verbrennungsproducte vorhanden. Allerdings muss die Frage, wie viel freier Wasserstoff an der Verbrennung Theil genommen hat, unentschieden bleiben. Der Einfluss desselben zeigt sich in der Abnahme von α und der beträchtlichen Zunahme von β . — Die *Gegenwart von Stickstoff* scheint verändernd auf das Verhältniss $\alpha : \beta : \gamma$ einzuwirken.

Der *dritte Theil* handelt von der *Entzündlichkeit der Kohlenwasserstoffe* und über die Vorgänge bei der unvollkommensten Verbrennung. In der folgenden Tabelle sind übersichtlich die entzündlichen und die nicht entzündlichen Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff, sowie von einigen Kohlenwasserstoffen mit Knallgas neben einander gestellt :

Vol. des brennbaren Gases.	Ange- wandter O.	Menge des an- gew. O, wenn die des zur vollst. Verbr. nöthigen O = 1 gesetzt wird.	
1) 1 Vol. CH_4 (1)	0·825	0·4125	nicht entzündlich.
1) " "	0·876	0·4380	entzündlich.
2) 1 Vol. C_2H_6	0·968	0·2766	nicht entzündlich.
2) " "	1·007	0·2877	entzündlich.
3) $\frac{1}{2}$ Vol. C_2H_6 + $\frac{1}{2}$ Vol. H	0·722	0·3610	nicht entzündlich.
3) $\frac{1}{2}$ Vol. C_2H_6 + $\frac{1}{2}$ Vol. H	0·796	0·3980	entzündlich.
4) 1 Vol. $\left. \begin{smallmatrix} \text{CH}_4 \\ \text{CH}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$	1·056	0·3017	nicht entzündlich.
4) " "	1·355	0·3870	entzündlich.
5) 1 Vol. C_2H_4	0·583	0·1777	nicht entzündlich.
5) " "	0·687	0·2128	entzündlich.
6) 1 Vol. C_2H_2	0·184	0·0736	nicht entzündlich.
6) " "	0·2286	0·0914	entzündlich.

(1) Will man die Werthe der zweiten Columnne für CH_4 , sowie für das

Gemenge von Knallgas mit C_2H_6 resp. C_2H_4 .

Vol. des brennbaren Gases.	Ange- wandter O.	Menge des an- gew. O, wenn die des zur vollst. Verbr. nöthigen O = 1 gesetzt wird.	
7 { 1 Vol. C_2H_6 + 3.926 Vol. H	1.963	0.8596	nicht entzündlich.
7 { 1 Vol. C_2H_6 + 3.992 Vol. H	1.996	0.8682	entzündlich.
8 { 1 Vol. C_2H_4 + 2.448 Vol. H	1.224	0.290	nicht entzündlich.
8 { 1 Vol. C_2H_4 + 2.794 Vol. H	1.897	0.818	entzündlich.

Die wesentlichsten Resultate aus diesen Versuchen des dritten Theils faßt Meyer folgenderweise zusammen : Bei der Verpuffung von *Aethylen* und *Acetylen* mit Sauerstoffmengen, welche nicht hinreichen sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlenoxyd überzuführen, wird der gesammte Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd verwandt. Wenn unter diesen Umständen bei Anwendung von Aethylen sich Kohlenstoff abscheidet, so vereinigt sich ein mit der Abnahme des Sauerstoffs wachsender Antheil des im Entstehungszustande befindlichen Kohlenoxyds mit einem gleichen Volum Aethylen zu *Acrolein* nach der Gleichung : $CO + C_2H_4 + C_2H_4O$. Unter ähnlichen Bedingungen besitzt das bei der Verbrennung von Acetylen sich bildende Kohlenoxyd nicht das Vermögen, sich mit ersterem in analoger Weise zu verbinden; alles Kohlenoxyd findet sich unverändert in dem Gase. Für *Aethylwasserstoff*, *Grubengas* und *Methyläther* kann der Satz, daß zuerst aller Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs dient, nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen werden, da wegen der höher liegenden Entzündlichkeitsgrenzen die Verbrennung weiter fort-

Gemenge gleicher Vol. C_2H_6 und H mit den übrigen vergleichbar machen, so muß man von 2 Vol. derselben ausgehen; z. B. 2 Vol. CH_4 bedürfen 1.752 Vol. O, um entzündlich zu werden u. s. f.

geschritten ist. — Die Entzündlichkeitsgrenzen der Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff sind abhängig von den Wärmeerscheinungen, welche bei der Zerlegung der ersteren in Kohlenstoff und Wasserstoff stattfinden, und zwar derart, daß die Grenze für diejenige Verbindung (d. i. Grubengas) am höchsten liegt, welche bei der Spaltung in ihre Componenten die größte Wärmemenge *bindet*, für diejenige (Acetylen) am niedrigsten, deren Zerlegung unter der stärksten *Wärmeentwicklung* vor sich geht. Die Kohlenwasserstoffe, deren Entzündlichkeitsgrenzen zwischen den für Grubengas und Acetylen ermittelten liegen, müssen demnach bei der Spaltung in ihre Bestandtheile Wärmemengen entwickeln oder absorbiren, welche je nach der Entzündlichkeit zwischen den für jene beiden Kohlenwasserstoffe bestimmten Werthen liegen. Das Verhalten des Aethylens entspricht diesem Satze.

Meyer macht zu Seiner Arbeit folgende Schlussbemerkungen: Die Studien über die Entzündlichkeit, welche nach den im letzten Theile der Abhandlung enthaltenen Versuchen in einem engeren Zusammenhang mit den Affinitätserscheinungen steht, als man auf den ersten Blick vermuthet, weisen mit Nachdruck auf die den thermischen Verhältnissen beizulegende Bedeutung hin. Die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs im geschlossenen Rohre, welche mit der Ueberschreitung der Entzündlichkeitsgrenze beginnt und mit der zunehmenden Menge Sauerstoff eine Reihe verschiedener Stadien durchläuft, um endlich in der totalen Verbrennung einen unveränderlichen Endzustand zu erreichen, schließt eine Menge interessanter Vorgänge in sich. So einfach das Resultat der vollständigen Verbrennung ist, so mannigfaltig ist das der unvollkommenen. Nähert sich ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff der Entzündlichkeitsgrenze, so sind in der Regel die Vorgänge bei der Verbrennung am verwickeltsten. In diesem Falle äußert sich die starke Affinität des Kohlenstoffs zu Sauerstoff, welcher letztere zuerst ausschließlich zur Bildung von Kohlenoxyd dient. Beginnt der Wasserstoff an der Verbrennung Theil zu nehmen, so macht sich, wie man aus der Zusammensetzung der resulti-

renden Gasgemenge erkennt, das Bestreben geltend, ein nach Molekülen geregeltes Gleichgewicht herzustellen. — Gleichwie unter einfacheren Bedingungen bei der unvollkommenen Verbrennung von *Kohlenoxyd*- und *Wasserstoff*gemischen die verbrennenden Gase sich nach Molekülen anordnen, so waltet dieselbe Gesetzmäßigkeit auch bei dem complicirteren Vorgang der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Während bei dieser das Spiel der Affinitäten von Kohlen- und Wasserstoff *im Ganzen* wohl erkannt ist, jedoch klare Vorstellungen über das relative Maafs derselben nicht gewonnen werden konnten, enthalten die im ersten Theile zusammengestellten Versuche (über die unvollständige Verbrennung von CO- und H-Gemischen) bestimmtere Anhaltspunkte in jener Richtung. — Diese einfachsten Vorgänge werden vielleicht zuerst der Lösung des für die Verwandtschaftslehre höchsten Problems fähig sein, welches in der *mechanischen Erklärung der Affinitätserscheinungen* bestehen wird. — Gerade die Bedingungen, welche verändernd auf die Affinitäten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds wirken, und die, wie anzunehmen ist, auf die verschieden starke Reibung der Gase zurückzuführen sind, weisen auf Ursachen hin, welche in den *bewegten Molekülen* gesucht werden müssen. Das eingehende Studium solcher modificirender Umstände wird die Erkenntniss von dem Wesen der chemischen Verwandtschaft sicher fördern.

H. Valerius (1) berechnet unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse von Bunsen (2) folgende *Verbrennungstemperaturen* :

Kohlenoxyd an freier Luft	1480°
Wasserstoff und reiner Sauerstoff	1789°
Wasserstoff an freier Luft	1254°
Kohlenstoff „ „ „	1678°
Aethylen „ „ „	1617°.

Derselbe schliesst noch einige Bemerkungen an über die Verbrennung in Oefen mit festem und mit gasförmigem Brennmaterial.

(1) Acad. Belgique, Extrait des Bull. [2] 33, Nr. 12; décembre 1874. —

(2) Jahresber. f. 1867, 39.

A. Mitscherlich (1) stellt Versuche über den *Verbrennungspunkt* in Aussicht, d. i. diejenige Temperatur, bei der die Verbrennung der Körper in Sauerstoff zuerst deutlich erkennbar auftritt, und theilt vorläufig einige allgemeine Resultate mit.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

Wilh. Weber (2) hat eine Abhandlung über das *Aequivalent lebendiger Kräfte* veröffentlicht, in welcher nach früheren (3) Abhandlungen über elektrodynamische Maafsbestimmungen der Hauptgegenstand der letzten derselben näher erörtert wird, nämlich der Zusammenhang des aufgestellten Grundgesetzes der elektrischen Wirkung mit dem Principe der Erhaltung der Energie und mit dem durch dasselbe gegebenen Aequivalente lebendiger Kräfte.

A. Rigg (4) hat Seine (5) Vorlesungen über die *Energie der Imponderabilien* fortgesetzt und beschlossen.

C. Puschl (6) stellt Betrachtungen an über *Körperwärme* und *Aetherdichte*. Derselbe kommt u. a. zu der Schlussfolgerung: Die chemischen Aequivalentgewichte sind keine relativen Atomgewichte, sondern Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche.

H. Fritsch (7) verwirft den Satz 'von der Erhaltung der lebendigen Kraft $\Sigma mv^2 = c$ und ersetzt ihn durch den Satz, daß in jedem sich selbst überlassenen Massensysteme die Summe von den Quadraten der Bewegungsgrößen eine constante sei: $\Sigma m^2 v^2 = C$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1583. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 199 bis 213. — (3) Pogg. Ann. 73, 92, 99; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 316; f. 1856, 224; Ph. J. von Fr. Zamminer f. 1857, 229 bis 234. — (4) Chem. News 29, 392; 30, 3. — (5) Jahresber. f. 1873, 51. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 324 bis 333. — (7) Pogg. Ann. 153, 306 bis 315.

R. Clausius (1) behandelt im Anschluß an Seine (2) früheren Entwicklungen den Satz von dem *mittleren Ergal* und seine Anwendung auf die *Molekularbewegungen der Gase*.

F. Lucas (3) giebt Entwicklungen über die *kleinen Bewegungen* eines materiellen Systems in stabilem Gleichgewicht. — R. Clausius (4) hebt daraus einen besonderen Fall Seines Virials (5) hervor. — Hierauf setzt Lucas (6) Seine Betrachtungen mit Bezugnahme auf Clausius fort.

Renard (7) kommt bezüglich der *Molekularbewegungen* zu ganz ähnlichen Resultaten wie Wiener (8) und Exner (9). Er stellt den Satz auf : Jedes feine Körpertheilchen, dessen Moleküle durch ihre Wechselwirkung vereinigt bleiben, wie in flüssigen und festen Körpern und in Gasen bei Gegenwart äusseren Druckes, muß ohne Unterlaß in Bewegung sein, wenn es hinreichend klein ist. Die Molekularschwingungen, welche die Wärme ausmachen, sind die Ursache davon. Jedes Molekül sucht bei seinen Schwingungen das Schwerpunktscentrum zu verlegen, sind jedoch hinreichend viele Moleküle vorhanden, ist das Körpertheilchen gröfser, so wird der Einfluß des einen durch andere immer wieder neutralisirt; je kleiner die Zahl der Moleküle, oder je kleiner daher ein Körpertheilchen selbst ist, um so eher wird diese gegenseitige Neutralisation und damit die Unbeweglichkeit gestört. Aber welches sind nun die Grenzen für diese Bewegung und sind danach also die *Libellen der Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen* wirklich klein genug, um diese Bewegung besitzen zu können? Durch das Experiment zeigt Renard, daß jedes kleine Körperchen von analog winzigen Dimensionen, welches frei schwebt, ganz ähnliche Bewe-

(1) Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, 9. Nov. 1874. — (2) Jahresber. f. 1870, 76; f. 1871, 63; f. 1873, 51. — (3) Compt. rend. 78, 1636. — (4) Compt. rend. 78, 1731. — (5) Jahresber. f. 1870, 77. — (6) Compt. rend. 79, 103. — (7) Sitzungsber. der niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, 14. Dec. 1874. — (8) Jahresber. f. 1867, 11. — (9) Daselbst 12. — Es sei hier als Ergänzung zu den im Jahresber. f. 1867, 11 bis 13 enthaltenen geschichtlichen Bemerkungen nachträglich auch auf die 1854 von E. H. Weber, Jahresber. f. 1856, 8, gemachten Beobachtungen hingewiesen.

gungen zeigt, wie die genannten Libellen. Wenn ein Körpertheilchen, welches in einer Flüssigkeit suspendirt ist, mag es fest, flüssig oder gasförmig sein, kleiner ist, als zweitausendstel mm, wird es eine fortwährende Bewegung zeigen. Von festen Körpern sind zu den Versuchen angewandt worden: Bleiweiß, Kupferoxyd, rothes Quecksilberoxyd, verschiedene Tinten, Farben, z. B. Carmin, Berlinerblau u. a. Bei allen diesen Körpern zeigt sich die Bewegung deutlich; die kleinsten Kügelchen verändern ganz ihre Stellung, die größeren oscilliren nur um ihr Centrum. Ein Tropfen Jodtinktur mit Wasser gemengt giebt eine große Zahl sich abscheidender Krystallnadeln. Dieselben, etwa 0.0015 mm lang, oscilliren gleichfalls hin und her. Jedoch dürfte diese Erscheinung kaum als Beweis für diese Bewegung gelten, da die Nadeln wieder sich auflösen und verschwinden, hier also die durch die Auflösung ermöglichte Bewegung als Ursache der Oscillation gelten kann. Von Flüssigkeiten wurden vorzüglich ölige Substanzen gewählt, die sich in Kügelchen in einer andern Flüssigkeit vertheilen lassen: Oel in Wasser geschüttet, Petroleum in Alkohol vertheilt und dann mit Wasser vermischt, Butter, wie sie in Milch suspendirt erscheint, endlich in Alkohol lösliche Harze, die, mit einem Tropfen Wasser gemischt, sich niederschlagen. Hierbei erhält man sehr lebhaft Bewegungen und die Grenze der Beweglichkeit scheint bis auf 0.007 oder 0.008 mm hinaufzugehen. Die Versuche mit Gas gelangen am besten in folgender Weise: In einen mit Gas gefüllten Kolben wird etwas Seifenwasser eingeführt, man schüttelt heftig einige Minuten und decantirt einen Theil der Flüssigkeit. Die dann erhaltenen Bläschen sind wirkliche Gaslibellen. Renard erhielt deren zu 1000 und 2000 in einem Kubikmillimeter. An diesen Libellen läßt sich sofort die auch schon von Wiener gemachte Beobachtung feststellen, daß die Schnelligkeit ihrer Bewegungen eine um so größere ist, je kleiner der Durchmesser ist. Deutlich sichtbare Oscillationen waren noch an Bläschen von 0.008 mm Größe wahrzunehmen. Die Prüfung verschiedener Gase in Bezug auf ihr Verhalten hat noch keine bestimmten Resultate ergeben.

A. L e d i e u (1) giebt mathematische Entwicklungen zur Theorie des *Stosses der Körper* unter Berücksichtigung der *Atom-schwingungen*.

T r e s c a (2) hat Beobachtungen über die Vertheilung der durch den *Stofs* entwickelten *Wärme* während des Schmiedens eines mit Iridium legirten Platinstabs (3) angestellt.

Eine Betrachtung von K o p p e (4), wonach die allgemein übliche Gay-Lussac'sche Formel für die Ausdehnung der Gase fehlerhaft sei und die von ihm gegebene richtige nicht zu einem absoluten *Nullpunkt der Wärme* führe, wird von K. L. B a u e r (5) als verfehlt und die durch die Gay-Lussac'sche Formel gegebene Temperaturdefinition als berechtigt erwiesen.

Th. M. M o r g a n (6) beobachtete, daß ein mehrere Tage bei Destillationen benutztes und in den Flüssigkeitsdampf ganz eintauchendes *Thermometer* 3° zu niedrig zeigte, in Folge der Verdunstung und Niederschlagung des Quecksilbers in den oberen Theil der Röhre. Ließ man das Quecksilber bis an das Ende der Röhre fließen, so wurde der condensirte Antheil wieder aufgesammelt und die richtige Temperatur angezeigt. Geißler schliesse zuweilen etwas Wasserstoff in Seine Thermometer zur Verlangsamung der Verflüchtigung.

Nach weiteren (7) Versuchen, welche von G. C. F o s t e r (8) oder unter Dessen Aufsicht ausgeführt wurden, geben S i e m e n s 'sche *elektrische Pyrometer*, bei welchen die Platindrahtrolle von einer schützenden eisernen Röhre umgeben ist, keine constanten Resultate, wegen der bedeutenden Zunahme des Leitungswiderstands durch Erhitzen. Ist dagegen die Anwendung von Eisen ganz vermieden, so sind die Angaben für die meisten industriellen Verwendungen hinreichend constant.

(1) Compt. rend. 78, 1738 bis 1739, 1783 bis 1790. — (2) Compt. rend 78, 1607; Dingl. pol. J. 213, 399. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 291. — (4) Pogg. Ann. 151, 642. — (5) Pogg. Ann. 153, 133. — (6) Chem. News 29, 111. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1873, 53. — (8) Chem. News 30, 133.

J. Chautard (1) hat das *akustische Pyrometer* von A. M. Meyer (2) bequemer und einfacher eingerichtet, glaubt jedoch nicht, daß dasselbe vieler Anwendungen fähig sei.

P. A. Favre (3) beschreibt ein neues Verfahren, um für sein *Quecksilbercalorimeter* (4) den Betrag einer Wärmeeinheit in einer Länge des im Calorimeterrohr fortschreitenden Quecksilbers auszudrücken.

A. Pissis (5) erörtert Beziehungen zwischen den *spec. Wärmen* und den Atomgewichten einfacher und zusammengesetzter Körper.

A. Leduc (6) giebt eine, übrigens nichts wesentlich Neues bietende, mechanische Auslegung der Gesetze von Dulong und Petit und von Neumann (welch letzteres Er nach Woestyn benennt) und erörtert die Verträglichkeit beider Gesetze mit der Annahme sowohl verschiedener die Elemente zusammensetzender Grundmaterien, als auch einer einheitlichen, unter Bezugnahme auf die Bemerkungen von N. Lockyer (7), Dumas (7) und Berthelot (7) über die Natur der Elemente.

F. W. Clarke (8) vergleicht die mit dem Molekulargewicht wachsenden *Molekularwärmen* einiger Reihen ähnlicher fester und flüssiger Verbindungen.

K. Puschl (9) macht eine Bemerkung zur *spec. Wärme des Kohlenstoffs* unter Bezugnahme auf eine von Ihm (10) vor längerer Zeit aufgestellte, von der gewöhnlichen wesentlich abweichende *Wärmetheorie*, nach welcher jeder Körper, seine Atome als ruhend gedacht, noch eine gewisse Summe lebendiger Kräfte im Bewegungszustande des zwischen seinen Atomen vorhandenen Aethers besitzt.

H. F. Weber (11) hat nach weiterer Ausführung Seiner (12)

(1) Compt. rend. 70, 128; Pogg. Ann. 153, 158. — (2) Jahresber. f. 1873, 54. — (3) Ann. chim. phys. [5] 1, 438. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 62; f. 1873, 54. — (5) Compt. rend. 70, 39. — (6) Compt. rend. 70, 30 bis 33. — (7) Jahresber. f. 1873, 153 u. 154. — (8) Sill. Am. J. [3] 6, 340. — (9) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 142. — (10) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) Juni 1870. — (11) Programm zur 56. Jahresfeier der land- u. forstwirtschaftl. Academie Hohenheim, 1874, 1 bis 84. — (12) Jahresber. f. 1872, 53.

früheren Untersuchungen eine Abhandlung veröffentlicht über die *spec. Wärmen* von *Kohlenstoff*, von *Bor* und von *Silicium*. Aus den mittleren Resultaten der einzelnen Versuchsgruppen ergaben sich die folgenden wahren specifischen Wärmen γ , bei der Temperatur t^0 , welchen eine Vergleichung der mittleren Wärmecapacität C_{0-t} von blätterigem Graphit und amorpher Kohle beigelegt ist :

Diamant	Graphit	Krystallisirtes Bor	Krystallisirtes Silicium
$\gamma_{-50.5} = 0.0635$	$\gamma_{-50.5} = 0.1188$	$\gamma_{-50.5} = 0.1915$	$\gamma_{-50.5} = 0.1860$
$\gamma_{-10.6} = 0.0955$	$\gamma_{-10.7} = 0.1437$	$\gamma_{25.6} = 0.2882$	$\gamma_{25.6} = 0.1697$
$\gamma_{10.7} = 0.1128$	$\gamma_{10.2} = 0.1604$	$\gamma_{75.7} = 0.2737$	$\gamma_{57.1} = 0.1833$
$\gamma_{25.4} = 0.1318$	$\gamma_{61.2} = 0.1990$	$\gamma_{125.6} = 0.3069$	$\gamma_{85.9} = 0.1901$
$\gamma_{55.2} = 0.1532$	$\gamma_{125.5} = 0.2542$	$\gamma_{177.2} = 0.3378$	$\gamma_{125.7} = 0.1964$
$\gamma_{85.5} = 0.1765$	$\gamma_{201.6} = 0.2966$	$\gamma_{225.2} = 0.3668$	$\gamma_{184.8} = 0.2011$
$\gamma_{140.0} = 0.2218$	$\gamma_{240.2} = 0.3250$		$\gamma_{222.4} = 0.2029$
$\gamma_{208.1} = 0.2733$			
$\gamma_{247.0} = 0.3026$	blättriger Graphit	dichte amorphe Kohle	poröse Holzkohle
$\gamma_{308.7} = 0.4408$	$C_{0-21.6} = 0.1605$		$C_{0-22.5} = 0.1653$
$\gamma_{308.5} = 0.4489$	$C_{0-99.0} = 0.1904$	$C_{0-99.0} = 0.1906$	$C_{0-99.2} = 0.1935$
$\gamma_{385.0} = 0.4589$	$C_{0-225.2} = 0.2350$	$C_{0-225.2} = 0.2340$	$C_{0-225.6} = 0.2385$

Die Thatsachen und allgemeinen Gesichtspunkte, um welche die Wärmelehre durch die vorliegenden experimentellen Untersuchungen bereichert worden ist, lassen sich in folgende drei Gruppen zusammenfassen : 1) Die specifischen Wärmen der isolirten Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium haben mit wechselnder Temperatur außerordentlich verschiedene Werthe. Von den niedrigsten herstellbaren Temperaturgraden an nehmen die specifischen Wärmen dieser Elemente mit steigender Temperatur stetig zu und bleiben schliesslich von einer bestimmten Temperatur an nahezu constant. Diese Temperatur liegt für Kohlenstoff und Bor in der Nähe von 600^0 , für Silicium bei circa 200^0 . Es steigt die specifische Wärme des Kohlenstoffs auf den 7 fachen, die des Bors auf den 2.5 fachen Betrag, wenn sich die Temperatur von -50 auf 600^0 erhöht. Die specifische Wärme der Elemente ist also im Allgemeinen keine Constante; der physikalische Zustand der Elemente ist für die specifische Wärme von eben so wesentlicher Bedeutung wie die chemische

Natur. Die bisher von den Physikern allgemein gemachte Annahme, daß die Temperatur nur einen höchst unbedeutenden Einfluß auf die GröÙe der specifischen Wärme der Elemente ausübe, der sich ohne Schwierigkeit durch die von der Wärme hervorgerufenen Aenderungen der molekularen Structur erklären lasse und in Bezug auf das Grundgesetz der specifischen Wärme der Elemente vollständig vernachlässigt werden dürfe, ist von jetzt an nicht mehr zulässig. 2) Die nahezu constant bleibenden Endwerthe, welche die specifischen Wärmen des Kohlenstoffs, des Bors und des Siliciums mit wachsender Temperatur erreichen, sind in runder Zahl: 0·46, 0·50 und 0·205. Die Producte dieser Zahlen in die aus den Dampfdichtebestimmungen gefolgerten Atomgewichte dieser Elemente, 12, 11 und 28, liefern als Atomwärmen die GröÙen 5·5, 5·5, 5·8, Werthe, die sich den Atomwärmen der Metalle und der übrigen festen Metalloide unmittelbar anschließen (Aluminium besitzt die Atomwärme 5·7, Schwefel die Atomwärme 5·5). Kohlenstoff, Bor und Silicium treten also von einer bestimmten Temperatur an in den Gültigkeitsbereich des Dulong-Petit'schen Gesetzes ein und bleiben bei weiter wachsender Temperatur innerhalb desselben. Das Dulong-Petit'sche Gesetz über die specifische Wärme fester Elemente ist jetzt zum ausnahmslosen also strengen Gesetz geworden. Die Formulirung dieses Gesetzes muß aber nach der Beseitigung seiner Ausnahmen in etwas anderer Weise als bisher gefaßt werden; etwa so: Die specifischen Wärmen der festen Elemente variiren mit der Temperatur; für jedes Element giebt es aber einen Punkt t_0 in der Temperaturscala, von welchem an die Veränderlichkeit der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur t ganz unbedeutend wird. Das Product aus dem Atomgewicht in denjenigen Werth der specifischen Wärme, welcher den Temperaturen $t > t_0$ zukommt, liefert für alle festen Elemente einen nahezu constanten zwischen 5·5 und 6·5 liegenden Werth. Die kleinsten, bisher in den Molekülen gasförmiger Verbindungen gefundenen Quantitäten 12, 11 und 28 der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium sind nicht Multipla der wahren Atomgewichte, sondern die wahren Atomgewichte selbst.

3) Alle undurchsichtigen Modificationen des Kohlenstoffs (die graphitischen, dichten und porösen Formen) zeigen dieselbe specifische Wärme. Die bisherige entgegengesetzte Annahme beruht auf fehlerhaften Untersuchungen. Unterhalb der Rothgluth giebt es in thermischer Beziehung nur zwei verschiedene allotropische Modificationen des Kohlenstoffs: die durchsichtige und die undurchsichtige. Die specifischen Wärmen dieser beiden Modificationen unterscheiden sich um so mehr; je niedriger die ihnen zugehörige Temperatur ist; mit wachsender Temperatur nähern sie sich einander stetig, um von circa 600° an identisch zu werden. Von der Glühhitze an giebt es bezüglich der specifischen Wärme keine verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs; von dem Punkte der Temperaturscala an, wo der optische Unterschied der beiden Modificationen des Kohlenstoffs schwindet, fällt auch der thermische Unterschied (1).

J. Bosscha (2) hat, mit Bezugnahme auf Seine (3) früheren Ausführungen über die Ausdehnung des Quecksilbers und die Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers, aus den Versuchen von Regnault (4) über die *spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen* die Unsicherheit der Temperaturangaben auf Grund der von Regnault ausführlich mitgetheilten Beobachtungen zu beseitigen versucht. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt neben den Regnault'schen Werthen die verbesserten Werthe und ferner noch berechnete Werthe nach der Formel $C = 1 + \delta \left(\frac{T + t}{2} - 18 \right)$, worin als Mittel aus den 6 Gruppen, in welche Bosscha die 40 Beobachtungen von Regnault vertheilt hat, $\delta = 0.00022$ gesetzt wurde:

(1) Bezüglich früherer Untersuchungen über die spec. Wärme der fraglichen Elemente und insbesondere des Kohlenstoffs siehe: Regnault, Berzelius' Jahresber. 33, 15; Jahresber. f. 1864, 39 oder für 1868, 67; f. 1866, 22. De la Rive und Marcet, Ann. chim. phys. [2] 35, 242 u. [3] 3, 121. H. Kopp, Jahresber. f. 1864, 39, 42, 43, 49. Bettendorf und Wüllner, Jahresber. f. 1868, 66. Dewar, Jahresber. f. 1872, 54. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 549 bis 557. — (3) Jahresber. f. 1869, 82 u. 83. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 86; vgl. auch Jahresber. f. 1869, 93.

Temperaturgrenze	Mittlere spec. Wärme nach Regnault	Verbesserte spec. Wärme	Berechnet nach der Formel	Beob.-Rechnung
110 bis 20°	1·0054	1·0112	1·0108	+ 0·0009
119 bis 23°	1·0068	1·0128	1·0117	+ 0·0005
134 bis 25°	1·0068	1·0126	1·0137	— 0·0011
157 bis 26°	1·0085	1·0148	1·0163	— 0·0015
173 bis 24°	1·0114	1·0176	1·0179	— 0·0002
188 bis 29°	1·0157	1·0215	1·0200	— 0·0015.

Aus den hier zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daß die Formel $c = 1 + 0·00022 (t - 18°)$ sich den Beobachtungen so genau anschließt, als man von diesen Versuchen erwarten kann, während Regnault's (1) eigene Formel mit 3 Gliedern die von ihm angenommenen Daten seiner Beobachtung ziemlich ungenau darstellt. Nimmt man an, daß auch in der Nähe des Gefrierpunktes die spec. Wärme des Wassers sich nach demselben Gesetze ändert, so kann statt obiger Formel mit hinlänglicher Genauigkeit gesetzt werden $c = 0·00022 t$, worin jetzt die spec. Wärme des Wassers bei 0° als Einheit angenommen ist.

E. Wiedemann (2) macht eine vorläufige Mittheilung über ein neues Verfahren zur *Bestimmung der spec. Wärme der Gase*, welches Er besonders zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmecapazität der Gase und Dämpfe anwenden will.

A. Kurz (3) giebt eine zweite (4) Notiz über eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft, veranlaßt durch Bemerkungen von Kohlrausch (5).

J. J. Müller (6) baut auf die Grundgleichungen der Wärmelehre mathematische Entwicklungen bezüglich der *specifischen Wärme gesättigter Dämpfe*.

A. Wüllner (7) hat die *Ausdehnung des Quecksilbers* nach den Versuchen von Regnault (8) erörtert und findet auch die Gleichung von Bosscha (9) $V_t = V_0 \cdot e^{0·00018077 t}$

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 86. — (2) N. Arch. ph. nat. 51, 73. — (3) Pogg. Ann. 151, 173. — (4) Die erste im Jahresber. f. 1869, 91. — (5) Jahresber. f. 1873, 57. — (6) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 227. — (7) Pogg. Ann. 153, 440 bis 447. — (8) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 70. — (9) Vgl. auch Jahresber. f. 1869, 82.

aus mehreren Gründen nicht befriedigend. Wüllner hat eine neue Formel für die Ausdehnung des Quecksilbers berechnet, welche die sämtlichen Versuche von Regnault mit einer merkwürdigen Genauigkeit wiedergiebt. Die Beobachtungen von Regnault sind so geführt, daß er die Höhe H_1 einer Quecksilbersäule von der Temperatur T bestimmte, welche einer Quecksilbersäule von der Temperatur ϑ und der Höhe H sowie einer kleinen Quecksilbersäule von der Temperatur t das Gleichgewicht hält. Die Temperatur t war nur wenig von der Temperatur ϑ verschieden. Ist D die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0° , so führt die Beobachtung unmittelbar zu der Gleichung

$$H_1 \frac{D}{1 + \alpha T} = H \frac{D}{1 + \alpha \vartheta} + h \frac{D}{1 + \alpha t}.$$

Regnault löst dann die Gleichung nach $1 + \alpha T$ auf und setzt zunächst auf der anderen Seite der Gleichung für α den Dulong'schen Werth; der sich so bei der ersten Berechnung ergebende Werth von α wird dann nochmals aus der rechten Seite eingesetzt und die vorige Rechnung wiederholt u. s. w. Bosscha hat dagegen mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß man viel richtiger die Gleichung auf die Form bringe

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \vartheta} = \frac{H_1}{H + h \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}} = A.$$

Da ϑ und t sehr nahe beisammen liegen und h gegen H nur sehr klein ist, so genügt es, auf der rechten Seite für α den Dulong'schen Werth einzusetzen, und dann liefert jeder Versuch einen Werth von A . Nimmt man nun an, daß α von der Form ist $\alpha = a + bt + ct^2$, so liefert jeder Versuch die Gleichung

$$\frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3} = A,$$

$$a(T - A\vartheta) + b(T^2 - A\vartheta^2) + c(T^3 - A\vartheta^3) = A - 1.$$

Diese Form hat Wüllner zur Rechnung angewandt und dabei die von Bosscha berechneten, in seiner zweiten Tabelle mitgetheilten und in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Werthe von A benutzt. Als Temperaturen T und ϑ sind natürlich die direct von Regnault angegebenen Werthe eingesetzt. Die

mit Benutzung sämtlicher von Bosscha in 35 Beobachtungen zusammengezogenen Messungen von Regnault nach der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe von a , b und c sind folgende: $\log a = 0.2580814 - 4 \dots a = 0.000181163$; $\log b = 0.0627391 - 8 \dots b = 0.000000011554$; $\log c = 0.3260852 - 11 \dots c = 0.000000000021187$. — Die nachfolgende Tabelle liefert eine Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung und ist nach steigenden Temperaturen geordnet. Die erste Columne giebt die von Bosscha den Beobachtungen gegebene Nummer nebst der Angabe, welcher der 4 Reihen von Regnault die Beobachtung angehört; die zweite die Temperaturen T , die dritte die Temperaturen ϑ ; die vierte die von Bosscha aus den Beobachtungen berechneten Werthe von A ; die fünfte die nach Wüllner's, die sechste die nach Regnault's, die siebente die nach Bosscha's Formel berechneten Werthe von A . Die folgenden 3 Columnen zeigen die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung unter D , nach Wüllner's, unter D_1 , nach Regnault's, unter D_2 , nach Bosscha's Formel. Die Vergleichung der Rubriken D_1 und D_2 zeigt, daß die neue Gleichung die beobachteten Werthe in ihrem ganzen Verlaufe besser wiedergiebt als die Gleichung von Regnault, während die Vergleichung der Werthe D_1 und D_2 zeigt, daß die neue Gleichung der Bosscha'schen vorzugsweise in den Temperaturen über 250° überlegen ist, in denen die neue Gleichung die Beobachtungen ebenso vollkommen wiedergiebt wie in den niedrigen Temperaturen. In den Temperaturen unter 250° giebt die neue Formel die Beobachtungen eben so gut wieder, wie die Bosscha'sche. — Der *mittlere Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers* von 0° bis 100° wird hiernach nicht unbedeutend größer als nach der Gleichung von Regnault, er wird 0.00018253 anstatt 0.00018153 ; besonders aber wird hiernach der Ausdehnungscoefficient in niederen Temperaturen größer; denn während Regnault für den Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 30° den Werth 0.00017976 giebt, wird er nach dieser Gleichung 0.00018153 , also etwa 1 Proc. größer.

Ausdehnung des

Nr. des Versuchs	T	β	A beobachtet	A nach W ill- ner's Formel
22 IV	24.07°	10.37°	1.002461	1.002418
23 IV	64.19	10.60	9769	9742
5 II	68.18	17.60	9208	9212
1 I	75.18	17.96	10405	10401
24 IV	77.42	10.68	12203	12155
25 IV	80.19	10.82	12642	12630
6 II	85.98	17.65	12381	12485
2 I	90.22	18.03	13062	13142
3 I	100.52	18.14	14942	15009
26 IV	121.46	10.55	20298	20241
27 IV	122.74	10.72	20458	20466
7 II	123.46	17.79	19260	19327
11 III	124.06	19.88	19074	19120
28 IV	127.72	10.83	21401	21366
29 IV	128.60	10.88	21575	21530
4 I	132.14	18.01	20814	20856
12 III	138.76	19.38	21834	21822
18 III	140.12	19.54	22046	22047
30 IV	146.90	10.99	24917	24889
8 II	147.18	17.95	23575	23622
14 III	159.25	19.77	25520	25551
9 II	166.33	18.14	27118	27170
15 III	169.16	19.20	27481	27501
31 IV	176.21	10.97	30379	30350
32 IV	179.64	11.10	30971	30970
10 II	198.79	18.28	33104	33211
23 IV	205.07	10.99	35774	35767
16 III	205.57	19.23	34362	34308
17 III	223.22	18.59	37672	37752
34 IV	241.63	11.25	42634	42623
18 III	257.87	18.71	44230	44305
35 IV	281.01	11.36	50213	50166
19 III	287.45	18.86	49919	49948
20 III	289.41	18.87	50298	50311
21 III	299.19	18.88	52199	52199

Fizeau (1) bemerkt, daß nach der von Jannettaz (2) beobachteten ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit von schiefrigen Gesteinen in verschiedenen Richtungen dieselben nicht als isotrop betrachtet werden dürfen. Ein ähnlicher Schluß ergebe sich auch aus Seinen demnächst zu veröffentlichenden Beobachtungen über die Ausdehnung dieser Felsarten unter dem Einfluß der Wärme. Auch die mit dem Hammer oder Münzstock geschlagenen Metalle zeigen eine verschiedene *Wärmeausdehnung*

(1) Compt. rend. 33, 1205. — (2) Dieser Bericht S. 73.

D ₁	D ₂	D ₃
0-000043	+ 0-000067	+ 0-000083
27	+ 92	+ 18
4	+ 55	— 12
4	+ 67	— 1
48	+ 128	+ 86
12	+ 96	+ 3
54	+ 12	— 57
80	— 9	— 82
67	+ 5	— 72
57	+ 124	+ 23
8	+ 75	— 22
67	+ 40	— 39
46	+ 27	— 58
35	+ 128	+ 19
45	+ 186	+ 32
42	+ 38	— 47
12	+ 77	+ 4
1	+ 69	— 7
28	+ 116	+ 16
47	— 25	— 80
31	+ 33	— 38
52	— 14	— 52
20	+ 43	— 18
29	+ 105	+ 29
1	+ 77	+ 21
107	— 54	— 86
7	+ 79	+ 34
54	+ 100	+ 79
80	— 42	— 28
11	— 8	+ 69
75	— 46	+ 20
47	+ 115	+ 221
24	+ 2	+ 134
13	+ 3	+ 144
0	+ 21	+ 186.

und die ursprüngliche Gleichartig-
und andauernde hohe Temperatur
inige Werthe des Ausdehnungsco-
mit 10 Proc. *Iridium* (1) :

mmendrückung	0-000008864
mmendrückung unterm Stock	9020
tem Ausglühen bei 1800° .	8906
igem " " " .	8896.

G. F. Rodwell (1) beschreibt Versuche über die *Wirkung der Wärme auf Jodsilber* (2), aus denen Er folgende Hauptergebnisse zieht : 1) Das Jodsilber besteht in 3 allotropischen Zuständen, indem es zwischen 116° und seinem Schmelzpunkt von ungefähr 450° eine plastische zähe amorphe röthliche durchscheinende, unterhalb 116° eine zerbrechliche opake grüngraue krystallinische und nach dem Schmelzen und Ausgießen in kaltes Wasser eine amorphe, sehr zerbrechliche gelbe opake Masse darstellt. 2) Das Jodsilber besitzt ein Dichtemaximum um 116° herum, bevor es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. 3) Beim Abkühlen von geschmolzenem Silberjodid beobachtet man in dem Augenblick der Erstarrung eine sehr beträchtliche Zusammenziehung, bei weiterem Abkühlen eine geringe regelmäßige Zusammenziehung, bis um 116° herum eine plötzliche Ausdehnung erfolgt beim Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, wonach sich die Masse bei fernerem Abkühlen wenig ausdehnt, indem der Contractionscoefficient mit der Temperatur abnimmt.

W. C. Röntgen (3) hat die Senarmont'sche (4) Methode zur Bestimmung der isothermen Flächen in Krystallen abgeändert. Eine recht sauber geputzte Krystallplatte, z. B. eine parallel zur Axe geschliffene Quarzplatte, wird ziemlich stark angehaucht, und zwar so, daß der Hauch in gleichmäßiger Schicht, nicht in größeren Tropfen, die Platte überdeckt; wird sodann eine in einer Flamme stark erwärmte Metallspitze senkrecht auf die Mitte der Platte gesetzt, so beobachtet man, daß der Hauch um die Spitze in einer scharf begrenzten ellipsenförmigen Figur verdunstet. Man kann nun den Versuch bei einer beliebigen GröÙe der Figur unterbrechen und dieselbe durch rasches Aufstreuen von Lycopodium fixiren; klopft man nämlich nach dem Bestäuben die Platte vorsichtig ab, so bleibt das Lycopodium an den Stellen haften, wo der Hauch nicht

(1) Chem. News **20**, 288; **21**, 4. — (2) Vgl. Fizeau, Jahresber. f. 1867, 44. — (3) Pogg. Ann. **151**, 603; dazu eine Berichtigung in Pogg. Ann. **153**, 367. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101.

verdunstet war, und zwar wird die freigelassene ellipsenförmige Figur so äußerst scharf von dem Pulver begrenzt, daß eine Messung der Dimensionen mit großer Genauigkeit vorgenommen werden kann. — Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von Versuchen mit zwei parallel der Axe geschliffenen quadratischen *Quarzplatten* von ungefähr 17 mm Seitenlänge. Die Messung geschah mit einer Theilmaschine und als Einheiten sind Millimeter gewählt :

Große Ellipsen-Axe :	2.090	2.180	2.698	2.785	3.100	3.155	3.286
Kleine Ellipsen-Axe :	1.580	1.630	2.050	2.100	2.360	2.424	2.488
Axenverhältniß :	1.328	1.337	1.313	1.326	1.314	1.301	1.308
Große Ellipsen-Axe :	3.816	3.878	3.416	3.801	4.618	4.650	4.755
Kleine Ellipsen-Axe :	2.520	2.565	2.621	2.912	3.529	3.620	3.680
Axenverhältniß :	1.516	1.517	1.308	1.305	1.308	1.285	1.292
Große Ellipsen-Axe :	4.965	4.965	5.430	5.580	5.610	5.650	
Kleine Ellipsen-Axe :	3.860	3.860	4.260	4.340	4.380	4.340	
Axenverhältniß :	1.289	1.287	1.274	1.286	1.281	1.302	

Ed. Jannettaz (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Wärmeleitung* auf *Gesteine* ausgedehnt, nachdem Er (3) die Anwendung eines doppelt brechenden Prisma's zur Bestimmung der Axen von Ellipsen erprobt hatte.

Thonschiefer und krystallinische Schiefer.

	Axenverhältniß der Ellipsen.
<i>Talkschiefer</i> , grün, durchscheinend, aus den vereinigten Staaten	2.007
<i>Thonschiefer</i> , imprägnirt von Eisenoxydul, oktaëdrisch, von Deville (Ardennen)	1.988
<i>Glimmerschiefer</i> , grau, feinkörnig, von Aurillac (Cantal)	1.82
<i>Talkschiefer</i> , eisenhaltig, den Itacolumiten angehörig, von Guyane	1.78
<i>Thonschiefer</i> , von Angers (Maine und Loire)	1.6
<i>Gneiss</i> , vom oberen St. Gotthard gegen Airolo	1.5
<i>Leptymelit</i> , sehr glimmerhaltig und sehr schiefrig, aus dem Thal von Tignes (Tarentaise)	1.5
<i>Thonschiefer</i> , aus der Steinkohlenformation	1.28
<i>Leptymit</i> , glimmerreich, veilchenblau, granathaltig, sehr deutlich schieferähnlich, von Tholy (Vogesen), Sammlung Mougeot	1.15

(1) Compt. rend. 38, 1202. — (2) Jahresber. f. 1872, 3. — (3) Compt. rend. 38, 413.

Axenverhältnisse
der Ellipsen.

<i>Serpentin</i> , in faltigen Blättern, wahrscheinlich aus den Alpen, Sammlung von Drée	1·15
<i>Gneiss</i> , sehr feinkörnig, in Chloritschiefer übergehend, aus dem Thal Anzasca (Monte Rosa)	1·18
<i>Gneiss</i> , aus dem Thal von Aoste (Piémont)	1·06
<i>Gneiss</i> , aus der Umgegend von Lyon	Kreis
<i>Gneiss</i> , mit zwei nahezu rechtwinkligen Spaltungsrichtungen, im Mittel	1·2

Faserige Mineralien.

<i>Kalk-Alabaster-Concretionen</i> , aus sehr kleinen Prismen zusammengefügt	1·06
Hier ist die große thermische Axe wie die Hauptaxe rechtwinkelig auf die Richtung der allmählichen Ablagerung.	

Nichtschieferige Felsarten und Mineralien.

<i>Jaspis</i> , flach	Kreis
<i>Kalkalabaster</i> , sehr eng gestreift, mit splitterigem Bruch, vom Montmartre	Kreis
<i>Palmholz</i> , versteinert, den Fasern parallel geschnitten	Kreis
Schnitt eines Stengels einer versteinerten <i>Dicotylédone</i> , parallel den Fasern	Kreis
<i>Malachit-Concretionen</i> , parallel gestreift, fast gradlinig	Kreis
<i>Serpentin</i> , compacter	Kreis
<i>Pegmatit</i> , feinkörnig, aus Ungarn	Kreis
Schrift-Pegmatit, Ellipse mit einer wie die Hauptaxen der Quarzkrystalle liegenden Axe.	

Nach den vorliegenden Beobachtungen pflanzt sich die Wärme leichter entlang denjenigen Oberflächen, Ebenen und Linien fort, zwischen welchen die schwächere Cohäsion besteht.

Auch A. S. Herschel (1) theilt vorläufige Bestimmungen der Wärmeleitung einiger Felsarten mit.

W. Beetz (2) hat die *Leitungsfähigkeit des Glases für Elektrizität und Wärme* untersucht für 3 verschiedene Glassorten von bekannter chemischer Zusammensetzung. Nachstehende Uebersicht enthält die gefundenen Werthe :

(1) British Association, Report 1874, 1. Abth., 128. — (2) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 28 bis 32.

	1.	2.	3.	4.	5.
	Spec. Gewicht	Schmelz- punkt	Leitungs- widerstand bei 800° in Mill. Q. E.	Zeit der Entladung des Sinus- elektro- meters	Wärmelei- tungscoëff- icient.
I. Weißes französisches Spiegelglas	2.544	1110°	17746	152	0.04523
II. Bouteillengrünes Glas	2.540	1080°	6252	36	0.04456
III. Schweres Bleiglas	4.701	700°	66010	0	0.04313.

Nach diesen Zahlen hat die unter 4. stehende eigenthümliche Leitungsfähigkeit der Gläser für statische Elektrizität gar keinen Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitung unter 3. Das Bleiglas ist bei gewöhnlicher Temperatur der beste Leiter unter den dreien, während es als Elektrolyt weitaus am schlechtesten leitet. Die eigenthümliche Leitungsfähigkeit ist am größten bei dem Glase von dem größten Metallgehalt; die beiden anderen in der Zusammensetzung einander ähnlicheren Glassorten stehen einander auch in der Isolationsfähigkeit näher. Aus den Beobachtungsergebnissen ist bestimmt ersichtlich, daß die Elektrizitäts- und Wärmeleitung in den 3 Glassorten nicht dem gleichen Gesetze folgt, entgegen der Folgerung von Wiedemann und Franz (1). Auch wird das leichtschmelzbarste Glas durchaus nicht bei der niedrigsten Temperatur zum Leiter.

H. Herwig (2) fand das *Wärmeleitungsvermögen* des reinen *Quecksilbers* zwischen 40 und 160° völlig constant. Dadurch ist die Möglichkeit einer Uebereinstimmung mit der Veränderlichkeit des Leitungsvermögens für Elektrizität im Sinne des von Wiedemann und Franz (3) aufgestellten Gesetzes völlig ausgeschlossen, wonach das Wärmeleitungsvermögen der Metalle eben so veränderlich wäre wie das elektrische Leitungsvermögen. Dagegen sprechen die Versuchsergebnisse mit Quecksilber für das Lorenz'sche (4) Gesetz, wonach das Wärmeleitungsvermögen für alle Temperaturen unveränderlich wäre.

(1) Jahresber. f. 1858, 92. — (2) Pogg. Ann. 151, 177 bis 194. —

(3) Jahresber. f. 1858, 92. — (4) Jahresber. f. 1872, 52.

Nachdem über das *Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten* nur vergleichende Beobachtungen angestellt worden waren von A. Paalzow (1) und von Fr. Guthrie (2), hat zuerst Lundquist (3) absolute Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmt in einer ausgedehnten Untersuchung über Wasser, Chlornatriumlösung, Zinkvitriollösung und Schwefelsäure, in welcher zunächst das Ergebniss von Paalzow bestätigt wird, daß die Leitungsfähigkeiten für Wärme und Elektrizität bei den Flüssigkeiten nicht einander proportional sind, und weiter gezeigt wird, daß bei den Flüssigkeiten das Leitungsvermögen für Wärme viel weniger variirt als jenes für Elektrizität. Es ist nun von A. Winkelmann (4) für die nachverzeichneten Flüssigkeiten die beigeschriebene *Wärmeleitungsfähigkeit bezogen auf 1 cm und 1 Secunde* aus Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten der in concentrischen Cylindern eingeschlossenen Flüssigkeiten abgeleitet worden. Ausserdem ist für jede untersuchte Flüssigkeit das spec. Gewicht und die spec. Wärme angegeben :

Flüssigkeit :	Wärmeleitung	Spec. Gewicht	Spec. Wärme
Wasser	0·001540	1	1
Chlornatriumlösung, 33·33 Proc.	0·002675	1·187	0·778
Chlorkaliumlösung, 20 Proc.	0·001912	1·110	0·808
Alkohol	0·001506	0·795	0·600
Schwefelkohlenstoff	0·002008	1·268	0·259
Glycerin	0·000748	1·220	0·612.

P. A. Favre und J. Laurent (5) beschreiben und veranschaulichen durch Zeichnungen einen Apparat zur Bestimmung der *Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten*.

P. A. Favre (6) reclamirt Thomsen (7) gegenüber die Priorität bezüglich der Erkennung des Einflusses der Tempera-

(1) Jahresber. f. 1868, 54. — (2) Jahresber. f. 1868, 55. — (3) Upsala Universitets Årsskrift, nach dem Bericht von A. Winkelmann in Pogg. Ann. 1874, 153, 481 u. 497. — (4) Pogg. Ann. 153, 481 bis 498. — (5) Ann. chim. phys. [5] 1, 488. — (6) Bull. soc. chim. [2] 31, 487. — (7) Jahresber. f. 1873, 64.

tur auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen, unter Berufung auf frühere (1) Arbeiten.

Berthelot (2) führt unter Zugrundelegung Seiner (3) Formel $Q_{\tau} - Q_t = U - V$ aus, daß die *Wärmeentwickelungen bei chemischen Vorgängen* sich mit der Temperatur für den *gasförmigen Zustand* wenig ändern wegen der annähernden Gleichheit der Wärmecapacitäten einerseits der vor, andererseits der nach der Umsetzung vorhandenen Gase; daß der *flüssige Zustand* im Allgemeinen am ungünstigsten ist zur Vergleichung der bei den Reactionen stattfindenden Wärmeentwickelungen wegen der raschen Aenderung der spec. Wärmen der Flüssigkeiten mit der Temperatur; daß die Aenderungen der auf den *festen Zustand* (4) bezogenen Wärmeentwickelungen bei einem Wechsel der Anfangstemperatur meist innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

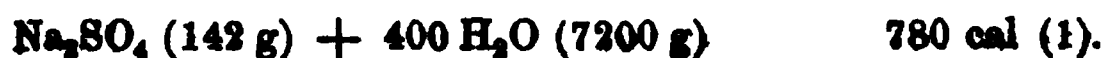
Berthelot (5) hat die *Wärmeentwicklung beim Lösen bei verschiedenen Temperaturen und beim Verdünnen concentrirter Lösungen* näherer Betrachtung unterzogen. Es sei C die Molekularwärme des Salzes, nH_2O die Wassermenge für Lösung von 1 Mol. Salz, $18n + K$ die Wärmecapacität dieser Lösung. Nach vorliegenden Beobachtungen (6) ist $K < C$ und selbst < 0 für verdünntere Lösungen. Zwischen den Temperaturen τ und t ist die Wärmecapacität der Bestandtheile für sich $U = (18n + C)(\tau - t)$ und diejenige der Lösung $V = (18n + K)(\tau - t)$, folglich $U - V = (C - K)(\tau - t)$ und nach der früher von Berthelot (7) gegebenen Gleichung ist $Q_{\tau} - Q_t = U - V = (C - K)(\tau - t)$. Ist nun $K < C$, wie dieß z. B. für die Lösungen eines wasserfreien Salzes in einer grös-

(1) Jahresber. f. 1878, 95. Vgl. auch Berthelot, Jahresber. f. 1865, 47; f. 1878, 65; und die folgenden Artikel von Berthelot. — (2) Compt. rend. 78, 1670 bis 1677; Chem. Centr. 1874, 458. — (3) Jahresber. f. 1865, 49. — (4) Siehe auch Berthelot, Jahresber. f. 1878, 76. — (5) Compt. rend. 78, 1722 bis 1730; Chem. Centr. 1874, 462, 472. — (6) Vgl. J. H. Schüller, Jahresber. f. 1869, 93; C. Marignac, Jahresber. f. 1870, 105; J. Thomsen, Jahresber. f. 1870, 95; A. Winkelmann, Jahresber. f. 1878, 61. — (7) Jahresber. f. 1865, 49.

seren Wassermenge stets der Fall ist, und es wird bei einer Temperatur t beim Lösen Wärme gebunden, so wird diese Wärmebindung fortwährend wachsen in dem Maasse, als die Anfangstemperatur τ abnimmt gegenüber t . Die Wärmebindung wird dagegen um so geringer werden, je höher die Anfangstemperatur wird, bis bei einer gewissen Temperatur die Lösung ohne Wärmebindung und ohne Wärmeentbindung stattfindet. Bei weiterem Steigen der Anfangstemperatur tritt eine mit dieser Temperatur zunehmende Wärmeentbindung ein. Wird umgekehrt bei einer Temperatur t Wärme entbunden, so nimmt mit abnehmender Anfangstemperatur τ die Wärmeentbindung ab, wird bei einer gewissen Grenze gleich 0 und geht bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine wachsende Wärmebindung über. — Für die Temperatur τ der Lösung ohne Wärmeentwicklung besteht die Gleichung $Q\tau = Q_t + U - V = Q_t + (18n + C)(\tau - t) - (18n + K)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{C - K} + t$$

So z. B. findet nach Berthelot beim Lösen von *wasserfreiem Natriumsulfat* folgende Wärmeentwicklung bei 21.5° statt :



Es sei nun die Temperatur zu berechnen, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwicklung stattfindet. Für das feste Salz ist die Molekularwärme $C = 32.2$; diejenige des Anfangssystems $= 7200 + 32.2 = 7232.5$. Für das Endsystem, d. h. die entstehende Lösung ist

	spec. Wärme	Molekular- wärme	$U - V$	τ
nach Schüller (2)	0.9835	7222	$(7232.5 - 7222)(\tau - 21.5)$	-52.8°
nach Marignac (3)	0.9805	7199	$(7232.5 - 7199)(\tau - 21.5)$	-2.8°
nach Thomsen (4)	0.976	7166	$(7232.5 - 7166)(\tau - 21.5)$	$+9.8^\circ$

(1) Für diese Berthelot'sche Abhandlung gilt ausnahmsweise die gewöhnliche Wärmeeinheit. — (2) Jahresber. f. 1869, 94. — (3) Jahresber. f. 1870, 106. — (4) Jahresber. f. 1870, 101.

Die vorstehenden Werthe unter τ berechnen sich nach der Gleichung $Q_s = 780 + (U - V) = 0$, wonach

$$\tau_{sch} = -\frac{780}{10.5} + 21.5 = -52.8^\circ;$$

$$\tau_u = -\frac{780}{33.5} + 21.5 = -2.8^\circ; \quad \tau_{th} = -\frac{780}{66.5} + 21.5 = 9.8^\circ.$$

Aus unmittelbaren Beobachtungen, welche Berthelot bei $+25^\circ$, $+3^\circ$, $+3.9^\circ$ angestellt hat und welche alle eine kleine Wärmebindung ergaben, bestimmt derselbe die Temperatur, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwicklung stattfindet, zu ungefähr 7° , welcher Werth zwischen den beiden aus den Beobachtungen von Marignac und von Thomsen abgeleiteten liegt. — Die Sicherheit der Berechnung von τ leidet an dem Mifsstand, daß der Divisor sich als eine kleine Differenz großer Versuchswerthe darstellt, mithin kleine Fehler in der Bestimmung der letzteren einen verhältnißmäßig großen Einfluß auf das Ergebnifs der Berechnung haben. Weiterhin liegt der angestellten Berechnung die Voraussetzung zu Grunde, daß innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sich die Wärmecapacität weder für die Lösung noch für ihre Bestandtheile ändert. — Bezüglich des krystallisirten *Kaliumcarbonats* K_2CO_3 , $1\frac{1}{2}H_2O$, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abkühlung löst, lehrt die Rechnung, daß die Lösung innerhalb der dem Versuch zugänglichen Grenzen bald unter Bindung bald unter Entbindung von Wärme sich vollzieht. Berthelot beobachtete demgemäß folgende Wärmeentwickelungen:



Die Wärmeentwickelung 0 muß nahe 25° liegen. — Entsprechende Berechnungen lehren, daß die bei gewöhnlicher Temperatur statthabende Wärmebindung beim Lösen null werden und dann in eine Wärmeentbindung übergehen würde

für KCl in 100 H_2O gegen 130° ,
für $NaNO_3$ in 100 H_2O gegen 160° ,
für KNO_3 in 200 H_2O gegen 200° .

Für die *Verdünnung* einer Lösung von 1 Mol. Salz in n Mol.

Wasser durch weitere n_1 Mol. Wasser wird $U = [18(n + n_1) + K](\tau - t)$ und $V = [18(n + n_1) + K_1](\tau - t)$, demnach

$$Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t).$$

Da nun stets $K > K_1$, so nimmt mit steigender Anfangstemperatur die Wärmeentwicklung beim Verdünnen zu, eine Wärmebindung bei t^0 nimmt also bei steigender Temperatur allmählich ab, wird null und geht in eine zunehmende Wärmeentbindung über. Für die Temperatur der *Verdünnung ohne Wärmeentwicklung* besteht die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{K - K_1} + t.$$

Berthelot (1) betrachtet in gleichem Sinne ferner noch die *Wärmeentwicklungen* bei der *Krystallisation* oder Bildung eines *Niederschlags*, bei der *Coagulation*, bei der Umwandlung eines *amorphen* Körpers in einen *krystallisirten*, kommt auf diejenige bei der *Verdünnung* (2) zurück, schlägt als Differentialmethode zur *Messung der spec. Wärmen verdünnter Lösungen* die Bestimmung der GröÙe $U - V$ durch zwei Mischungsversuche vor, die bei um 10 bis 15° verschiedenen Temperaturen auszuführen sind, wonach die Berechnung nach der obigen (3) Beziehung $U - V = (K - K_1)(\tau - t)$ erfolgt (4), und giebt auch über die Wärmeentwicklung beim *Mischen von Salzlösungen* einige Andeutungen.

Berthelot (5) hat die *Lösungs- und Verdünnungswärme der Salpetersäure* bestimmt. Folgende durch Interpolation aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werthe gelten für 9.7° :

(1) Compt. rend. 79, 8 bis 15; Chem. Centr. 1874, 652, 665. —

(2) Siehe diese Seite oben. — (3) Siehe ebendasselbst. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1873, 65. — (5) Compt. rend. 79, 769 bis 777; Bull. soc. chim. [2] 22, 530.

Formel der ursprünglichen Säure	Wärmeentwicklung bei der Verdünnung zu $\text{NO}_3\text{H} + 200 \text{H}_2\text{O}$
$\text{NO}_3\text{H} + n \text{H}_2\text{O}$	
NO_3H	7.15 cal (1)
$\text{NO}_3\text{H} + 0.5 \text{H}_2\text{O}$	5.15
1.0	3.84
1.5	3.02
2	2.32
3	1.42
4	0.79
5	0.42
6	0.20
7	0.06
7.5	0.00
8	— 0.04
10	— 0.09
15	— 0.24
20	— 0.18
40	— 0.09
100 H_2O	— 0.08.

Aus dem Verlauf der Verdünnungswärmen schließt Berthelot auf das Bestehen des Hydrats $\text{NO}_3\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (2). Derselbe hält die Beobachtung von Thomsen (3), wonach die Wärmeabsorption bei der Verdünnung für eine 80 H_2O und 160 H_2O enthaltende Säure wieder in eine Wärmeentbindung umschlägt, für irrig. Der Einfluss der Temperatur ist aus der Formel $Q_r - Q_t = U - V$ zu erschließen. Indem $\text{NO}_3\text{H} + n \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{NO}_3\text{H} + 200 \text{H}_2\text{O}$ wird, ist $n < 200$ und dafür stets $U > V$, wonach die Verdünnungswärme fortwährend mit der Temperatur zunimmt. Aus den Versuchen von Hefs, von Thomsen (4) und von Berthelot über die spec. Wärme dieser Lösungen findet man für

$$\begin{aligned} n=0 : U - V &= 0.040 (T - t); \quad n=10 : U - V = 0.0181 (T - t); \\ n=20 : U - V &= 0.0116 (T - t); \quad n=40 : U - V = 0.0051 (T - t); \\ n=80 : U - V &= 0.001 (T - t). \end{aligned}$$

(1) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so groß als die gewöhnliche; vgl. Jahresber. f. 1871, 37, (2). — (2) Vgl. die gegentheilige Ansicht von Thomsen, dieser Bericht S. 84. — (3) Jahresber. f. 1873, 74. — (4) Jahresber. f. 1870, 97.

Die *Molekularvolumen* der *Salpetersäurelösungen* sind annähernd ausgedrückt durch

$$V = 18n + 29 + \frac{89}{n + 3.2}.$$

Berthelot (1) hat die thermischen Verhältnisse des kristallinen *Schwefelsäurehydrats* SO_4H_2 , H_2O untersucht :

SO_4H_2 , H_2O fest + 400 H_2O	7.12
SO_4H_2 , H_2O flüssig + 400 H_2O	10.80
woraus die Schmelzwärme von SO_4H_2 , H_2O	8.68 (2)
SO_4H_2 flüssig + H_2O flüssig = SO_4H_2 , H_2O flüssig	$16.92 - 10.80 = 6.12$
SO_4H_2 fest + H_2O fest = SO_4H_2 , H_2O fest	$16.06 - 7.12 - 1.44 = 7.50.$

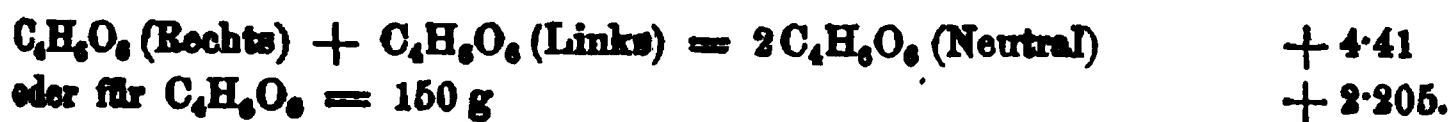
Auf das Bestehen eines zweiten Schwefelsäurehydrats SO_4H_2 , H_2O (3) selbst in flüssigem Zustande kann nach Berthelot schon aus thermischen Eigenschaften geschlossen werden. Denn wenn man nach Favre und QuaiUard (4) 1 Mol. SO_4H_2 nach und nach mit $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$. . . Mol. Wasser mischt, so sind bis zum Zusatz von 1 Mol. H_2O die Wärmeentwicklungen proportional der Wassermenge, während darüber hinaus die Werthe rasch abnehmen. Auch Dampfspannungen und die Wärmecapazität werden als Belege angezogen.

Berthelot und Jungfleisch (5) bestimmten die *Lösungswärmen* der vier Weinsäuren bezogen auf je $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 150$ g :

Rechtweinsäure,	1 Thl. in 40 Thl. Wasser bei 9.7°	— 3.275 cal
Linkswinsäure,	" " " " " "	— 3.270
Traubensäure,	" " " " " "	— 5.420
Inactives Weinsäure	" " " " " "	— 5.240.
Auflösung der beiden activen Säuren entwickelt $3.275 \cdot 2 =$		— 6.55
Mischung der beiden Lösungen entwickelt		— 0.120
Abscheidung der festen trocknen Traubensäure entwickelt $5.42 \cdot 2 =$		— 10.84.

Hieraus ergibt sich für die Reaction der festen Körper als *Bildungswärme* der Traubensäure :

(1) Compt. rend. 78, 716; Chem. Centr. 1874, 284. — (2) Diese Zahl übertrifft bedeutend die Schmelzwärme des Monohydrats $\text{SO}_4\text{H}_2 = 0.86$ cal, und selbst die Summe der Schmelzwärmen dieses Hydrats und des Wassers $0.86 + 1.44 = 2.30$ cal. — (3) Vgl. die gegentheilige Ansicht von Thomsen, dieser Bericht S. 84. — (4) Jahresber. f. 1860, 84. — (5) Compt. rend. 78, 711 bis 719; Chem. Centr. 1874, 268.



Berthelot (1) theilt eine weitere (2) thermische Beobachtung bezüglich der Aenderung der *Cohäsion von Niederschlägen* mit:

$$\text{KJ (in 8 l)} + \text{NO}_3\text{Ag (in 2 l)} \begin{cases} \text{nach 1 Minute} & 23.1 \text{ cal (3)} \\ \text{nach 8 bis 4 Minuten} & 26.4 \end{cases}$$

J. Thomsen (4) sucht in einer Untersuchung über die *Constitution der Chlorwasserstoffsäure* (5) darzuthun, daß die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs sehr wahrscheinlich ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ClH}$ enthalte, welches als das eigentliche Säuremolekül zu betrachten sei, und daß demnach die chlorwasserstoffs. Salze, d. h. die wasserhaltigen Chlorverbindungen der Metalle, welche für jedes darin enthaltene Chloratom die Bestandtheile eines Moleküls Wasser enthalten, als wasserfreie chlorwasserstoffs. Salze zu bezeichnen sind. Als Stützpunkte dienen 1. die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbindungen mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Molekül Wasser mehr enthalten als diese; 2. das spec. Gew. und die spec. Wärme der wässerigen Säure; 3. die Wärmeerscheinungen bei der Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser wie auch beim Vermischen der wässerigen Säure mit Wasser. Thomsen findet in den Formeln der nachverzeichneten Säuren eine gewisse Uebereinstimmung:

Amfelsensäure	$\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$
Chlorwasserstoffsäure	$\text{H} \cdot \text{ClH} \cdot \text{OH}$
Unterphosphorige Säure	$\text{H} \cdot \text{POH} \cdot \text{OH}$

J. Thomsen (6) betrachtet das von Berthelot (7) behauptete Bestehen verschiedener bestimmter *Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren* als nicht erwiesen. Bezüglich

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 58. — (2) Jahresber. f. 1871, 107. — (3) Die hier zu Grunde liegende Wärmeeinheit ist 1000 mal so groß als die gewöhnliche; vgl. Jahresber. f. 1871, 37, (2). — (4) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 136 bis 149; Chem. Centr. 1874, 217. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1873, 41. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 772; siehe auch Jahresber. f. 1873, 41. — (7) Jahresber. f. 1873, 40 und dieser Bericht S. 81 u. 82.

des *Schwefelsäurehydrats* SO_4H_2 , H_2O finde sich die von Berthelot behauptete Proportionalität der Wärmeentwicklungen beim Mischen von 1 Mol. SO_4H_2 mit Bruchtheilen eines Moleküls Wasser durchaus nicht in den angerufenen Versuchen von Favre und Quillard (1) und auch nicht in Seinen (2) Bestimmungen. Auch für das *Salpetersäurehydrat* NO_3H , 2 H_2O seien die Berthelot'schen (3) Bestimmungen der Mischungswärmen der Salpetersäure mit Wasser nicht beweisend und Seine eigenen (4) geben eine continuirliche Wärmeentwicklung bis zu 5 H_2O , also durchaus keine Andeutung eines Hydrats NO_3H , 2 H_2O .

Berthelot (5) stellt Thomsen gegenüber die verschiedenartigen Gründe zusammen für das Bestehen von bestimmten *Hydraten der gelösten Säuren und Alkalien* \therefore das Vorkommen bestimmter Hydrate im festen Zustand, welches auf das Bestehen der nämlichen und entsprechender in Lösungen schließen lasse; die ungleiche Dampfspannung wasserfreier Körper und ihrer Hydrate; entgegengesetzte chemische Umsetzungen bei verschiedener Concentration und die damit verbundenen Wärmeentwicklungen; die Fällung gewisser Salze wie der Alkalichloride durch concentrirte Wasserstoffsäuren; den Verlauf der Wärmeentwicklungen beim Vermischen der Säuren mit verschiedenen Wassermengen.

Nach Duvernoy (6) findet bei der *Lösung* derjenigen Stoffe, welche keine deutliche krystallinische Structur haben, sondern sich dem amorphen Zustande mehr oder weniger nähern, wie Gummi, Harze, Pflanzenextracte u. dergl., häufig Wärmeentwicklung, oder wo eine merkliche Veränderung der Temperatur nicht wahrzunehmen ist, doch jedenfalls keine Verminderung derselben statt. Es zeigen dies folgende Beobachtungen, bei

(1) Jahresber. f. 1860, 84. — (2) Jahresber. f. 1870, 129. — (3) Dieser Bericht S. 81. — (4) Jahresber. f. 1873, 73. — (5) Bull. soc. chim. [2] 33, 536; vgl. auch Jahresber. f. 1873, 40 u. 84 und diesen Bericht S. 81 u. 82. — (6) Württemberg. naturw. Jahreshfte 1874, 30, 177 bis 196; Chem. Centr. 1874, 428, 440.

welchen die Temperatur des Lösungsmittels zwischen 15 und 20° betrug :

Stoff	Lösungsmittel	Temperatur- erhöhung
Gummi arab.	Wasser	1 bis 1.5°
Dextrin	"	1.6°
Malzextract, trockenes	"	1.5 bis 2°
Caramel	"	1.5°
Süßholzwass	"	1.5°
Myrrhe	"	1.5 bis 2°
Catechu	"	0.5 bis 0.8°
Kino	Weingeist	2.5°
Sandarac	"	1.5 bis 2°
Gummi arab.	"	1.5 bis 2°
Benzolharz	"	1 bis 2°
Jalappenharz	"	1°
Tafellack	"	1°
Drachenblut	"	1° u. darüber
Catechu	"	0.8 bis 1°.

Gepulverter Hut- oder Kandiszucker ergaben bei ihrer Lösung in der entsprechenden Menge destillirten Wassers von 16° ein Sinken der Temperatur um 2 bis 3°; wurde dagegen geschmolzener amorpher Zucker, sog. Gerstenzucker, gepulvert in etwas Wasser von 15° gelöst, so stieg das Thermometer während der Lösung auf 18° und darüber. Auf diese und ähnliche Versuche gründet Duvernoy Betrachtungen über den krystallinen und amorphen Zustand.

Nach Berthelot (1) finden bei den *Kältemischungen* folgende 3 Vorgänge entweder einzeln oder gleichzeitig statt. 1. Umwandlung eines flüssigen oder eines festen Körpers in Gas (Verdampfung von Aether oder schwefliger Säure, Dicarbonat mit einer Säure). 2. Verflüssigung eines festen Körpers durch Mischen mit einem flüssigen (Auflösung von Salzen) oder mit einem anderen festen Körper (krystallisirte Schwefelsäure und Schnee, Chlorcalcium und Schnee u. s. w.). 3. Chemische Re-

(1) Compt. rend. 78, 1173; Monit. scientif. [3] 4, 586; Chem. Centr. 1874, 347; Dingl. pol. J. 223, 339; Pharm. J. Trans. [3] 5, 202.

action innerhalb einer Flüssigkeit, unter Entstehung von Substanzen, deren Auflösung mehr Wärme absorbiert als die der Componenten (gelöste alkalische Acetate und gelöste Weinsäure nach Berthelot's Versuchen), oder besser unter Bildung von Körpern, welche durch Wasser Zersetzung erleiden, wie z. B. die Salze der schwachen Säuren (kohlens. Ammoniak gebildet durch Mischen von kohlens. Alkali mit schwefels. oder salpeters. Ammoniak), die sauren Salze u. s. w. — Welche von diesen 3 Reactionen man auch anwendet, die *Temperaturerniedrigung* $t - t_1$ kann berechnet werden aus der bei der Reaction absorbierten Wärmemenge Q_t , den Gewichtsmengen p, p_1 der Producte, unter welche sich diese Wärmemenge vertheilt, und deren spec. Wärmen c, c_1 nach der Gleichung

$$t - t_1 = \frac{Q_t}{\sum pc}.$$

Diese Temperaturerniedrigung ändert sich mit der Anfangstemperatur t , erreicht aber ihre Grenze mit dem Erstarrungspunkte der Gemenge, wonach es unmöglich wird, die Temperatur beliebig tief zu erniedrigen. — Die Wärmeentwicklung beim Mischen von *Schnee mit dem krystallisirten Dihydrat der Schwefelsäure* $\text{SH}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ ist die Summe dreier Einzelwirkungen, nämlich der Schmelzung dieses Hydrats, welche mit Wärmebindung, der Schmelzung von Eis, welche ebenfalls mit Wärmebindung, und endlich der Verbindung der beiden Flüssigkeiten, welche mit Wärmeentbindung verknüpft ist :

Schmelz. v. $\text{SH}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ giebt (1)	— 3680 cal (2)	} — 18080 cal.
„ „ $17\text{H}_2\text{O}$ „ (n. Desains)	— 1480 . 17 =	— 24810 „	
Verbindung von $\text{SH}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ mit $17 \text{H}_2\text{O}$ giebt	. + 9800 „		

Dieses ist die für 422 g des Gemenges absorbierte Wärmemenge. Um hieraus die Temperaturerniedrigung zu berechnen, hat man diese Wärmeentwicklung durch die Wärmecapazität der entstandenen Mischung für eine Temperaturerhöhung um 1° , d. h. durch

(1) Siehe diesen Bericht S. 82. — (2) Für diese Berthelot'sche Abhandlung gilt ausnahmsweise die gewöhnliche Wärmeinheit.

das Product des Gewichts der Mischung und der spec. Wärme zu theilen. Man hat so

$$t - t_1 = \frac{-18080}{422 \cdot 0.818} = -52.6^\circ.$$

Wenn man von einer niedrigeren Anfangstemperatur ausgeht, indem man die Bestandtheile der Mischung vorher abkühlt, so findet man mit Hülfe der Berthelot'schen (1) Formel $Q_r = Q_s - U + V$ und der spec. Wärmen der Mischung und der Mischungsbestandtheile, daß die absorbirte Wärme sich um ungefähr $\frac{1}{110}$ für jeden Grad der Anfangstemperatur unter 0° vermehrt. Geht man von -20° aus, so würde hiernach die Temperaturänderung -62° betragen. — Das flüssige *Schwefelsäuremonohydrat* SH_2O_4 absorbirt beim Mischen mit 18 H_2O in festem Zustand nur 8050 cal und erzeugt beim Ausgang von 0° eine Temperatur von -23.7° . — Die durch solche Gemenge zu erzeugenden Kältegrade sind um so beträchtlicher, je stärker man die zu mischenden Substanzen vorher abkühlt. Die Grenze ist einzig und allein durch den Erstarrungspunkt der wässerigen Schwefelsäuregemenge gegeben, aber dieser liegt außerordentlich tief. — Man findet die Angabe, daß eine Kälte von -32.5° erzeugt werden kann durch 3 Th. Schnee und 1 Th. flüssiger Schwefelsäure, welche $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Wasser enthält. Würde man die Materialien vorher auf -7° abkühlen, so würde die Temperatur auf -51° sinken. Seit dem 18. Jahrhundert hat man gelernt, das Quecksilber gefrieren zu lassen durch ähnliche Mischungen von Schnee und verdünnter Schwefelsäure. In neueren Versuchen erhielten Pierre und Puchot nur -26° mit einer Mischung von 3 Th. krystallisirtem Dihydrat und 8 Th. gestossenem Eis. — Im vorigen Jahrhundert arbeitete man namentlich mit Gemengen von verdünnter *Salpetersäure* und *Schnee*, um das Quecksilber zum Erstarren zu bringen. Die betreffende Berechnung ergiebt für Salpetersäure NO_3H , $1\frac{1}{2}$ H_2O beim Mischen mit ihrem zweifachen Gewicht Schnee, 10 H_2O , beim

(1) Jahresber. f. 1865, 49.

Ausgang von 0° eine Wärmeabsorption von 11000 cal und eine Temperaturerniedrigung von — 56°. — Alle bis jetzt durch den Versuch gefundenen Zahlen bleiben hinter den theoretischen zurück, weil die Wärmebindung sich auch auf die Umhüllungen der gemengten Substanzen erstreckt und durch Strahlung erhebliche Verluste eintreten, hauptsächlich aber weil ein Theil des Eises ungeschmolzen bleibt.

P. A. Favre und C. A. Valson (1) haben Ihre Untersuchungen über die *Volumänderung und Wärmeentwicklung beim Lösen von Salzen* (2) auf mehr und mehr concentrirte Lösungen ausgedehnt und theilen zunächst unter der Ueberschrift „über die *Dissociation der krystallisirten Salze*“ die *Dichtigkeit* der Salze und ihrer mehr und mehr concentrirten Lösungen mit. In den folgenden Tabellen umfasst die erste Hälfte die Versuche für die Auflösung des wasserhaltigen Salzes und die zweite die sich daraus für das wasserfreie Salz ableitenden Werthe, von welchen eine gewisse Zahl durch unmittelbare Auflösung des wasserfreien Salzes controlirt wurde. N giebt in Grammen die Anzahl der wasserhaltigen oder wasserfreien Salzäquivalente an in 1 kg Wasser; D die Dichte der entsprechenden Lösungen; V das Volum, welches man in Cubikcentimetern erhält, indem man das Gesamtgewicht von Wasser und Salz durch die Dichte D theilt; v die successiven Volumzunahmen, welche durch jedes weitere Aeq. des gelösten Salzes hervorgebracht werden. D₁ ist die Dichte des Salzes im festen Zustand; v₁ das Volum von

$$1 \text{ Aeq.} = \frac{P}{D_1} :$$

(1) Compt. rend. 79, 968 bis 976 u. 1036 bis 1041; Chem. Centr. 1874, 776. — (2) Jahresber. f. 1872, 75, 80; f. 1873, 87.

$\frac{\text{Cl}_2\text{Ca}, 6 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 109.5 \text{ g}$ $t = 24.8^\circ$				$\frac{\text{Cl}_2\text{Ca}}{2}$ $p = 55.5 \text{ g}$ $t = 24.8^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.041	1066	66	1.043	1012	12
2	1.076	1133	67	1.084	1025	13
3	1.106	1201	68	1.122	1039	14
4	1.133	1269	68	1.159	1054	15
5	1.157	1337	68	1.193	1070	16
6	1.179	1406	69	1.227	1086	16
7	1.198	1475	69	1.258	1103	17
8	1.214	1545	70			
9	1.229	1615	70			
10	1.242	1686	71			
11	1.255	1756	70			
$D_1 = 1.697, v_1 = 64.5$				$D_1 = 2.127, v_1 = 26.1$		

$\frac{\text{Cl}_2\text{Cu}, 2 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 85.5 \text{ g}$ $t = 22.9^\circ$				$\frac{\text{Cl}_2\text{Cu}}{2}$ $p = 67.5 \text{ g}$ $t = 22.9^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.057	1027	27	1.059	1008	8
2	1.108	1057	30	1.114	1019	11
3	1.154	1089	32	1.165	1032	13
4	1.197	1121	32	1.213	1047	15
5	1.238	1153	33	1.257	1064	17
6	1.275	1187	34	1.299	1081	17
7	1.309	1221	34	1.340	1099	18
8	1.341	1256	35	1.379	1117	18
9	1.371	1291	35	1.416	1135	18
10	1.399	1326	35	1.453	1153	18
11	1.425	1362	36			
12	1.449	1398	36			
$D_1 = 2.390, v_1 = 35.8$						

$\frac{\text{Cl}_2\text{Sr}, 6 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 138.5 \text{ g}$ $t = 24.7^\circ$				$\frac{\text{Cl}_2\text{Sr}}{2}$ $p = 79.5 \text{ g}$ $t = 24.7^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.068	1066	66	1.067	1012	12
2	1.118	1133	67	1.130	1026	14
3	1.166	1201	68	1.190	1041	15
4	1.207	1271	70	1.247	1057	16
5	1.243	1341	70	1.301	1074	17
6	1.275	1412	71	1.352	1092	18
7	1.304	1483	71	1.401	1111	19
8	1.330	1555	72			
9	1.354	1626	71			
10	1.376	1697	71			
11	1.396	1768	71			
$D_1 = 1.932, v_1 = 69.1$				$D_1 = 8.035, v_1 = 26.2$		

$\frac{\text{Cl}_2\text{Co}, 6 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 119 \text{ g}$ $t = 23.9^\circ$				$\frac{\text{Cl}_2\text{Co}}{2}$ $p = 65 \text{ g}$ $t = 23.9^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.055	1061	61	1.058	1007	7
2	1.101	1124	63	1.112	1016	9
3	1.141	1189	65	1.164	1027	11
4	1.177	1254	65	1.218	1039	12
5	1.209	1319	65	1.260	1052	13
6	1.238	1384	65	1.304	1066	14
7	1.264	1450	66			
8	1.287	1516	66			
9	1.309	1582	66			
$D_1 = 1.898, v_1 = 62.2$						

$\frac{\text{Cl}_2\text{Ni}}{1}$ $p = 65 \text{ g}$ $t = 28.1^\circ$			
v	D	V	v
oben		oben	oben
67	1.061	1004	4
68	1.119	1009	5
69	1.176	1016	7
70	1.230	1024	8
70	1.284	1032	8
71	1.335	1041	9
70			
71			

1.6

$\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{2}$ $p = 77.5 \text{ g}$ $t = 28.6^\circ$			
v	D	V	v
oben		oben	oben
62	1.079	999	-1
63	1.158	1002	2
67	1.224	1007	5
68	1.292	1014	7
68	1.358	1022	8
70	1.421	1031	9
71			
71			

2.1

$\frac{\text{SO}_4\text{Na}_2}{2}$ $p = 71 \text{ g}$ $t = 24.8^\circ$			
v	D	V	v
oben		oben	oben
101	1.059	1011	11
108	1.114	1025	14
104	1.165	1041	16
108	1.213	1050	17
106			
107			

0.1

$D_1 = 2.661, v_1 = 26.5$

$\frac{\text{SO}_4\text{Cu}, 5 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 125 \text{ g}$ $t = 23.8^\circ$				$\frac{\text{SO}_4\text{Cu}}{2}$ $p = 80 \text{ g}$ $t = 23.8^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.076	1046	46	1.080	1000	0
2	1.142	1095	49	1.154	1005	5
3	1.200	1145	50	1.225	1012	7
$D_1 = 2.248, v_1 = 55.6$				$D_1 = 3.707, t_1 = 21.6$		
$\frac{\text{SO}_4\text{Zn}, 7 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 143.5 \text{ g}$ $t = 23.5^\circ$				$\frac{\text{SO}_4\text{Zn}}{2}$ $p = 80.5 \text{ g}$ $t = 23.5^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.077	1061	61	1.084	997	3
2	1.143	1126	65	1.162	999	2
3	1.199	1193	67	1.236	1004	5
4	1.249	1260	67	1.307	1011	7
5	1.294	1328	68	1.376	1019	8
6	1.333	1396	68	1.443	1028	9
7	1.368	1465	69			
8	1.400	1534	69			
9	1.428	1604	70			
10	1.453	1671	71			
11	1.476	1746	71			
$D_1 = 1.981, v_1 = 72.4$				$D_1 = 3.40, v_1 = 23.7$		
$\frac{\text{SO}_4\text{Mg}, 7 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 123 \text{ g}$ $t = 23.5^\circ$				$\frac{\text{SO}_4\text{Mg}}{2}$ $p = 60 \text{ g}$ $t = 23.5^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.056	1063	63	1.059	1001	1
2	1.103	1130	67	1.114	1005	4
3	1.141	1200	70	1.166	1012	7
4	1.174	1271	71	1.214	1021	9
5	1.203	1342	71	1.260	1031	10
6	1.229	1414	72			
7	1.252	1486	72			
8	1.273	1558	72			
$D_1 = 1.674, v_1 = 73.8$				$D_1 = 2.63, v_1 = 22.8$		

$\frac{\text{SO}_4\text{Mn}, 5\text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 120.5 \text{ g}$ $t = 28.0^\circ$				$\frac{\text{SO}_4\text{Mn}}{2}$ $p = 75.5 \text{ g}$ $t = 28.0^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.068	1049	49	1.071	1004	4
2	1.128	1100	51	1.139	1011	7
3	1.181	1153	53	1.202	1020	9
4	1.227	1208	55	1.262	1031	11
5	1.269	1263	55	1.320	1043	12
6	1.306	1319	56	1.376	1055	12
7	1.341	1375	56	1.429	1069	14
8	1.371	1432	57			
9	1.399	1489	57			
10	1.426	1546	57			
$D_1 = 2.141, v_1 = 56.8$						

$\frac{(\text{NO}_3)_2\text{Ca}, 4\text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 118 \text{ g}$ $t = 24.65^\circ$				$\frac{(\text{NO}_3)_2\text{Ca}}{2}$ $p = 82 \text{ g}$ $t = 24.65$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.056	1059	59	1.059	1023	23
2	1.104	1120	61	1.112	1048	25
3	1.145	1183	63	1.160	1074	26
4	1.181	1246	63	1.205	1102	28
5	1.213	1310	64	1.246	1131	29
6	1.243	1374	64	1.286	1160	29
7	1.270	1438	64	1.323	1190	30
8	1.294	1502	64			
9	1.316	1567	65			
10	1.336	1631	64			
$D_1 = 1.878, v_1 = 62.8$				$D_1 = 2.504, v_1 = 32.7$		

$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}, 4\text{H}_2\text{O}$ 2 p = 142 g t = 28.4°				$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 2 p = 106 g t = 23.4°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.078	1059	59	1.081	1023	23
2	1.146	1120	61	1.155	1049	26
3	1.205	1183	63	1.224	1077	28
4	1.257	1247	64	1.289	1105	28
5	1.303	1312	65	1.350	1133	28
6	1.345	1377	65	1.407	1162	29
7	1.388	1442	65			
$D_1 = 2.249, v_1 = 63.1$				$D_1 = 2.980, v_1 = 35.6$		
$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}, 6\text{H}_2\text{O}$ 2 p = 145.5 g t = 24.4°				$(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ 2 p = 91.5 g t = 24.4°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.069	1071	71	1.073	1017	17
2	1.128	1144	73	1.141	1036	19
3	1.179	1218	74	1.205	1057	21
4	1.224	1292	74	1.266	1079	22
5	1.264	1367	75	1.324	1101	23
6	1.299	1442	75	1.378	1124	23
7	1.329	1518	76			
8	1.357	1594	76			
$D_1 = 1.993, v_1 = 73.0$						
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ p = 136 g t = 23.25°				$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3$ p = 82 g t = 23.25°		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.037	1095	95	1.039	1041	41
2	1.066	1193	98	1.072	1085	44
3	1.090	1292	99	1.101	1131	46
4	1.111	1390	98	1.128	1177	46
5	1.128	1489	99	1.153	1223	46
6	1.143	1589	100	1.175	1270	47
7	1.156	1689	100			
8	1.168	1788	99			
9	1.178	1888	100			
$D_1 = 1.441, v_1 = 94.4$						

$\frac{\text{CO}_2\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 148 \text{ g}$ $t = 28.5^\circ$				$\frac{\text{CO}_2\text{Na}_2}{2}$ $p = 58 \text{ g}$ $p = 28.5^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbbm
1	1.048	1091	91	1.052	1011	1
2	1.086	1184	93	1.100	1005	4
3	1.117	1279	95	1.145	1012	7
4	1.142	1376	97	1.187	1021	9
5	1.168	1474	98	1.226	1032	11
6	1.182	1572	98			
7	1.198	1670	98			
$D_1 = 1.456, v_1 = 98.2$				$D_1 = 2.407, v_1 = 22.0$		
$\frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}}{2}$ $p = 118.5 \text{ g}$ $t = 28.5^\circ$				$\frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}}{2}$ $p = 91.5 \text{ g}$ $t = 28.5^\circ$		
N	D	V	v	D	V	v
		cbcm	cbcm		cbcm	cbcm
1	1.055	1060	60	1.057	1033	33
2	1.101	1123	63	1.106	1070	37
3	1.140	1189	66	1.148	1110	40
$D_1 = 1.781, v_1 = 68.5$						

Auf die Betrachtungen, welche Favre und Valsen an die mitgetheilten Versuchswerthe knüpfen, kann hier nur verwiesen werden, um so mehr, als ein Theil der Folgerungen aus den Zusammenstellungen unmittelbar hervortritt.

J. Thomsen (1) hat das *specifische Gewicht und Volum der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen* untersucht:

Spec. Gewicht und Volum der Jodsäurelösungen bei 17°:

Anzahl der Wassermoleküle	Specifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volum	Ausdehnung des Wassers
$\text{JO}_3\text{H} + 10 \text{H}_2\text{O}$	1.6609	356	214.34	34.34
20	1.8660	586	392.37	31.37
40	1.1945	896	750.00	30.09
80	1.1004	1616	1468.5	28.5
160	1.0512	3056	2907.2	27.2
320	1.0258	5936	5786.8	26.8

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 71.

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen die Vergrößerung des Wasservolums, wenn ein Molekül Jodsäure in demselben gelöst wird. Da die Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, so findet demnach eine *Contraction* statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden. Wenn man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $\text{JO}_3\text{H} + a\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet, dann ist das Volum dieser Lösungen durch die *empirische* Formel : $V_a = 18 \cdot a + 39 \left(1 - \frac{a}{a + 18} \cdot 13 \cdot 1 \right)$ auf's Genaueste ausgedrückt.

Spec. Gewicht und Volum der Ueberjodsäurelösungen bei 17° :

Anzahl der Wassermoleküle $\text{JO}_3\text{H}_5 + 20 \text{H}_2\text{O}$	Specifisches Gewicht	Molekular-Gewicht	Molekular-Volum	Ausdehnung des Wassers
40	1·4008	588	419·77	59·77
80	1·2165	948	779·30	59·80
160	1·1121	1668	1499·9	59·99
320	1·0570	3108	2940·2	60·2
820	1·0288	5988	5820·0	60·0

Die letzte Spalte zeigt, daß die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volum desselben um eine constante Gröfse für jedes Molekül gelöster Säure vermehrt, etwa 59·6, und daß demnach die Ueberjodsäurelösungen *keiner Contraction* bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das *Volum der Lösungen* von der Zusammensetzung $\text{JO}_3\text{H}_5 + a\text{H}_2\text{O}$ ist demnach : $V_a = 18a + 59·6$.

W. N. Hartley (1) macht eine vorläufige Mittheilung über Versuche, welche die chemische *Constitution* von *Salzlösungen* anlangen. Die *Absorptionsspectren* gesättigter Lösungen gefärbter Salze zeigen beim Erwärmen auf 100° meistens eine Aenderung. Im Allgemeinen wird der Betrag des durchgelassenen Lichts auf eine kleine Ausdehnung der brechbareren Strahlen verringert, oder beide Arten von Strahlen werden behindert. Häufig entsteht eine vollständige Verschiedenheit des durchgelassenen Lichts. Nicht zersetzte wasserfreie Salze und wasserhaltige, welche bei

(1) Chem. News 33, 148; Lond. R. Soc. Proc. 33, 241.

100° nicht entwässert werden oder bei der Entwässerung ihre Farbe nicht wechseln, zeigen nur geringe oder keine Aenderung der Spectren beim Erwärmen. Lösungen wasserhaltiger Salze und besonders der Haloïdverbindungen zeigen eine Aenderung, welche gleich oder ähnlich der durch Entwässerung und die Wirkung wasserentziehender Flüssigkeiten, wie Alkohol, Säuren, Glycerin, am Salz in Krystallform oder in Lösung hervorgebrachten ist. Hartley beschreibt die Beobachtungen an *Kobaltchlorid* und *-Jodid*, sowie an *Didym*lösungen und erwähnt, daß bei der *Verdünnung* gesättigter Lösungen von *Kobaltjodid*, *Kupferchlorid*, *-Bromid* und *-Acetat* mit der bemerkenswerthen Farbenänderung eine beträchtliche Wärmeentbindung statthat.

H. C. Dibbits (1) hat die *Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums und Ammoniums* untersucht. Um die Krystalle der beiden erstgenannten Salze ganz frei von neutralem Carbonat darzustellen wurden sie in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Der Kohlensäureverlust beim Trocknen an der Luft ist beim Natriumsalz geringer als beim Kaliumsalz, weil das neutrale Kaliumcarbonat an feuchter Luft schneller Wasser anzieht und so Veranlassung zur Auflösung und theilweisen Zersetzung von weiterem Dicarbonat giebt. Das saure kohlens. Ammonium wurde über Schwefelsäure und caustischem Natron getrocknet. Die Löslichkeit der drei genannten sauren kohlens. Salze in Wasser wurde bestimmt unter Umständen, wobei die Zersetzung so viel als möglich verhindert wurde. Kleine Fläschchen von 40 bis 50 cbcm Inhalt wurden mit reinem, von neutralem Carbonate freiem Salz und Wasser bis zum Halse gefüllt und mit einem fehlerfreien Kork geschlossen, welcher wegen des großen Drucks der frei werdenden Kohlensäure noch mit einer Schnur auf dem Fläschchen befestigt wurde. Der Unterschied der aus der gelösten Metallmenge berechneten und der direct bestimmten Kohlensäure wurde mit steigender Temperatur immer größer. Er wurde dem Gewichte

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 417 bis 448.

der gesättigten Lösung hinzugefügt. Aus allen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen wurden folgende Tabellen abgeleitet :

Löslichkeit in 100 Theilen Wasser :

Temperatur	Saures kohlenst. Kalium	Saures kohlenst. Natrium	Saures kohlenst. Ammonium
0°	22.45	6.9	11.9
1	22.95	7.0	12.25
2	23.45	7.1	12.6
3	24.0	7.2	12.95
4	24.5	7.35	13.35
5	25.0	7.45	13.7
6	25.55	7.6	14.1
7	26.1	7.7	14.55
8	26.6	7.85	15.0
9	27.15	8.0	15.4
10	27.7	8.15	15.85
11	28.2	8.25	16.3
12	28.75	8.4	16.8
13	29.3	8.55	17.3
14	29.85	8.7	17.8
15	30.4	8.85	18.3
16	30.95	9.0	18.8
17	31.5	9.15	19.35
18	32.1	9.3	19.9
19	32.65	9.45	20.45
20	33.2	9.6	21.0
21	33.8	9.75	21.6
22	34.35	9.9	22.15
23	34.9	10.05	22.7
24	35.5	10.2	23.3
25	36.1	10.35	23.9
26	36.65	10.5	24.5
27	37.25	10.65	25.1
28	37.8	10.8	25.75
29	38.4	10.95	26.35
30	39.0	11.1	27.0
31	39.6	11.25	
32	40.2	11.4	
33	40.8	11.55	
34	41.45	11.7	
35	42.05	11.9	
36	42.7	12.05	
37	43.3	12.2	
38	43.95	12.35	
39	44.6	12.5	
40	45.25	12.7	
41	45.9	12.9	
42	46.55	13.05	
43	47.2	13.2	

Temperatur	Saures kohlen- Kalium	Saures kohlen- Natrium	Saures kohlen- Ammonium
44°	47.9	13.4	
45	48.6	13.55	
46	49.3	13.75	
47	50.0	13.9	
48	50.7	14.1	
49	51.4	14.3	
50	52.15	14.45	
51	52.9	14.65	
52	53.65	14.85	
53	54.4	15.0	
54	55.15	15.2	
55	55.9	15.4	
56	56.7	15.6	
57	57.5	15.8	
58	58.3	16.0	
59	59.1	16.2	
60	60.0	16.4	

Die, eine große Genauigkeit nicht beanspruchende, Bestimmung der Kohlensäurespannung in gesättigten Lösungen der fraglichen sauren Carbonate lieferte die nachverzeichneten, in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückten, Ergebnisse, welchen die unter gleichen Umständen beobachtete Spannung des reinen Wassers beigelegt ist :

Spannung gesättigter Lösungen :

Sättigungs- temperatur	Saures kohlen- Kalium	Saures kohlen- Natrium	Saures kohlen- Ammonium	Wasser
15°	{ I. 440 mm II. 482	120 mm	120 mm	0 mm
30		282	312	70
40		484	556	128
50		750	868	187.

Dibbits vermuthet, daß das im festen trockenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zusammensetzungsänderung des Rückstandes verdampfende saure kohlen. Ammonium sich dabei in 1 Mol. CO_2 , 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. H_2O spaltet, gleichwie das carbamins. Ammonium nach Versuchen von Alex. Naumann (1) im Dampfzustande nicht bestehen

(1) Jahresber. f. 1871, 115.

kann, da 1 Mol. Salz sich in 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. NH_3 spaltet.

Leeds (1) wies die *Dissociation wässeriger Lösungen von Ammoniaksalzen* bei niedriger Temperatur nach, indem Er die Reaction der Dämpfe bei im Allgemeinen von 17 bis 20° an steigender Temperatur durch Alizarinpapier ermittelte, welches bei eintretender alkalischer Reaction seine gelbe Farbe plötzlich in Roth änderte. Nachfolgend sind die Ergebnisse zusammengestellt :

Salze	Theile in 100	Reaction der Flüssigkeit	Temperatur	Reaction des Dampfes
Chlorammonium	10.60	schwach sauer	37°	stark alkalisch
	5.80	"	38.5	alkalisch
	2.65	"	39.3	schwach alkalisch
	1.325	"	39.2	" "
Ammoniumsulfat	45.62	sauer	50.5	alkalisch
	22.81	"	51	schwach alkalisch
	11.40	"	50.5	" "
Ammoniumoxalat	{ gesättigt bei 7.5°	stark alkalisch	— 1	stark alkalisch
Ammoniumacetat	{ gesättigt bei 17°	sauer	55	alkalisch

G. Wiedemann (2) hat im Anschluß an Seine (3) früheren Untersuchungen aus Beobachtungen des *Magnetismus von Lösungen* das *Bindungsverhältniß von Eisenoxyd und Säuren* abgeleitet. Früher hatte sich gezeigt, daß der Magnetismus einer Lösung eines magnetischen Salzes in Wasser sich aus der Summe der Magnetismen des Wassers und des gelösten Salzes zusammensetzt und somit der letztere der in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dividirt man also den Magnetismus eines bestimmten Volums einer Salzlösung nach Abzug des (negativen) Magnetismus des Lösungsmittels durch das Gewicht des gelösten Salzes, so erhält man den Magnetismus der Gewichtseinheit desselben und bei Mul-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 197; Chem. News 39, 256; Instit. 1874, 214; N. Arch. ph. nat. 50, 214. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 145 bis 171; im kurz. Ausz. N. Arch. ph. nat. 49, 281. — (3) Jahresber. f. 1865, 97; f. 1868, 102.

tiplication dieses Werthes mit dem Molekulargewicht des Salzes den Molekularmagnetismus desselben. Es hatte sich ferner ergeben, daß bei den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Kupferoxyds, Ceroxyduls, Didymoxyduls, seien sie fest oder gelöst, der Molekularmagnetismus unabhängig ist von der in ihnen enthaltenen Säure und nahezu denselben Werth besitzt wie der Molekularmagnetismus des Hydrats des entsprechenden Oxyds. Bei den Salzen des *Eisenoxyds* (und auch des Chromoxyds) gilt dasselbe Gesetz indess nur für die festen Salze; für die gelösten aber in den meisten Fällen nur dann, wenn die Lösungen einen bedeutenden Ueberschuß von freier Säure enthalten. In den Lösungen der meisten neutralen Salze des Eisenoxyds erweist sich dagegen der Molekularmagnetismus des letzteren merklich kleiner. Ebenso ist der Molekularmagnetismus des frisch gefällten Eisenoxydhydrat unmittelbar nach der Fällung viel kleiner als derjenige der Salze und steigt erst allmählich auf einen höheren Werth. Der Molekularmagnetismus des durch Diffusion von Lösungen der sogenannten basischen Eisenoxydsalze gelöst erhaltenen colloïden Eisenoxyds ist nur etwa 0.22 von dem des Eisenoxyds in seinen stark angesäuerten Salzlösungen. Weitere Beobachtungen an Lösungen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Lösungen von krystallisirtem Eisenchlorid ergaben den Magnetismus des colloïden Eisenoxyds gleich 0.2198 von dem Magnetismus der gleichen Menge Eisenoxyd im Eisenchlorid. Zugleich beweisen die gemachten Erfahrungen, daß sich der Magnetismus der eisenoxydhaltigen Eisenchloridlösungen direct durch Summation aus dem Magnetismus des Eisens im Chlorid und im colloïden Oxyd zusammensetzt, nicht aber in der Lösung basische Salze entstehen, in denen etwa das Eisen einen besonderen Atom-magnetismus besitzt. Wenn mithin in einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloïd gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so läßt sich aus der Beobachtung des Magnetismus der Lösungen das Verhältniß des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloïd gelösten freien Eisenoxyds $1 - x : x$ berechnen.

Die betreffenden Versuche wurden nach der früheren Methode ausgeführt, nur war die verwendete Torsionswage durch einen längeren Aufhängedraht und stärkeren Elektromagnet empfindlicher gemacht. Die Beobachtungen an verschiedenen verdünnten Lösungen von *Eisenchlorid* lieferten folgende Ergebnisse :

Eisenchloridlösungen.

Eisen in 10 cbcm	x	1 — x
1.606		100
1.207		100
0.806	1.6	98.4
0.404	2.4	97.6
0.202	6.6	93.4
0.188	8.9	91.1
0.071	11.7	88.4

Bei verschieden verdünnten Lösungen von *neutralem schwefels. Eisenoxyd* änderte sich kaum der Magnetismus der Gewichtseinheit Eisen mit der Verdünnung bis etwa auf das 8 fache von einem Gehalt von 0.57 bis 0.07 g Eisen in 10 cbcm der Lösung. Es bleibt also die dissociirte Menge Eisenoxyd nahezu constant und beträgt etwa 25 Proc., die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesamtmenge des Eisenoxyds. In den Lösungen des *Ammoniakseisenalauns* schreitet die Dissociation ebenfalls nur wenig mit der Verdünnung fort und hat nahezu denselben Betrag wie in den Lösungen des schwefels. Eisenoxyds, wonach wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefels. Alkali und in schwefels. Eisenoxyd zerlegt ist, welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt (1). In einer Lösung von *neutralem essigs. Eisenoxyd*, die in 10 cbcm 0.182 g Eisen enthält, sind nahe an 70 Proc. des Eisenoxyds in colloïdem Zustand. — Werden zu einer wässerigen Lösung von colloïdem Eisenoxyd in wenig Schwefelsäure immer grössere Mengen von Schwefelsäurehydrat hinzugesetzt, so wächst allmählich die Menge des schwefels. Eisenoxyds, bis bei

(1) Vgl. die entsprechenden thermischen Ergebnisse von Favre und Valson, Jahresber. f. 1872, 83.

gleichen Aequivalenten 75 Proc. des Oxyds und der Säure mit einander verbunden sind. Ein weiteres $\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäure bindet etwa 15 Proc., ein ferneres $\frac{1}{2}$ Aeq. noch 4 Proc. Eisenoxyd. Bei Anwendung von etwa 4 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Eisenoxyd ist nahezu alles Eisenoxyd mit der Schwefelsäure verbunden. Mit Veränderung des Wassergehaltes der Lösungen ändern sich die Verbindungsverhältnisse nicht sehr bedeutend. Dividirt man die bei Anwendung von 1 Aeq. Eisenoxyd gebildeten Mengen des schwefels. Eisenoxyds durch die angewendeten Aequivalentmengen der Säure, so ergibt sich die mit der gleichen Menge (1 Aeq.) der Säure verbundene Menge Eisenoxyd am größten, wenn die Säuremenge in der Lösung etwas mehr als 1 Aeq. auf 1 Aeq. Eisenoxyd beträgt.

Nach Lecoq de Boisbaudran (1) nehmen die kalt bereiteten blauen *Lösungen des Chromalauns* allmählich eine mehr grüne Farbe an und die warm bereiteten grünen nach und nach eine mehr blaue Farbe, sowohl in offenen wie in geschlossenen Gefäßen, verdünnt wie concentrirt, in und ohne Berührung mit Krystallen. Die in ersterem Falle unter Hydratwasserabgabe von Seiten der blauen Verbindung stattfindende allmähliche Volumzunahme der Lösung und im zweiten Falle unter Hydratwasseraufnahme von Seiten der grünen Verbindung statthabende allmähliche Volumverringering wurde zur Erkennung des Ganges der Umwandlung benutzt. Die Verwandlung des grünen Salzes in das blaue verlangsamt sich rasch mit der nach der Erkaltung verflossenen Zeit, eine Volumzunahme war nach 1 Monat noch zu beobachten und der Gleichgewichtszustand soll streng genommen erst nach 8 Jahren eintreten.

A. Ditte (2) hat die *Zersetzung einiger Salze durch Wasser* untersucht. Angewandt wurden *Quecksilbersulfat* HgSO_4 , *Wismuthnitrat* $\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$, *Antimonprotochlorür* Sb_2Cl_3 , das *Doppelsalz der Sulfate von Kalium und Kalk* $2\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. Die Zersetzung dieser

(1) Compt. rend. 79, 1491. — (2) Compt. rend. 79, 915, 956, 1254.

Salze findet nach den nämlichen bestimmten Gesetzen statt. Es bildet sich ein wenig lösliches Product, ein basisches Salz oder schwefels. Kalk, und das Wasser belädt sich mit freier Säure oder Kaliumsulfat. Jeder Temperatur entspricht eine Flüssigkeit von solcher Zusammensetzung, daß je nachdem man die Concentration in dem einen oder anderen Sinne ändert eine Zersetzung oder Rückbildung des ursprünglichen Salzes statt hat, und welches auch der Ausgangspunkt sei, die Flüssigkeit doch zu dieser Grenzzusammensetzung zurückkehrt. Die Zersetzung scheint unabhängig zu sein von der Menge des nicht zersetzten, in der Flüssigkeit enthaltenen Salzes, von der Menge seiner nicht gelösten Bestandtheile und auch darin enthaltenen sauren oder salzigen Substanzen, wenn dieselben keine chemische Einwirkung auf das Salz und dessen Bestandtheile ausüben.

G. Wiedemann (1) hat die *Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze* untersucht. Die Temperatur wurde vor der Beobachtung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang constant erhalten, da sich die Wärme nur langsam den Krystallen bei der geringen Leitungsfähigkeit mittheile. Nach den ersten 10 Minuten änderte sich indess der Stand des Quecksilbers nur sehr langsam. Trotz der angewandten Vorsicht zeigten sich oft Unregelmäßigkeiten in den Resultaten und namentlich bei niederen Temperaturen wichen die beobachteten Spannkkräfte zuweilen wenig von denen des reinen Wasserdampfs ab. Constante Resultate wurden nur erhalten, wenn die Krystalle vor dem Einlegen in die Röhren längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden, so daß sie auf ihrer Oberfläche Spuren von Verwitterung zeigten.

Wiedemann meint, daß nach den zahlreichen auf die *schwefels. Salze* von *Magnesia*, *Zinkoxyd*, *Eisenoxydul*, *Kobaltoxydul*, *Nickeloxydul* sich erstreckenden Beobachtungen die bei demselben Salze erhaltenen Resultate, selbst wenn sie bei den

(1) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 474 bis 491; J. pr. Chem. [2] 28, 238.

niederen Temperaturen ein wenig von einander abweichen, doch bei den Temperaturen über 30 bis 35° sehr gut mit einander übereinstimmen. Ferner ergebe sich, daß die Spannkraft des Krystallwassers von der Gesamtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes unabhängig ist, wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Ueber dem Schmelzpunkt steigen die Spannkräfte schneller an, als unter demselben. Indefs ist beim Schmelzpunkt selbst kein plötzlicher Sprung in den Spannkraften zu beobachten. — In vorbesprochener Abhandlung findet H. Debray (1) die Ergebnisse Seiner (2) Untersuchungen über die Dissociation wasserhaltiger Salze nicht genügend hervorgehoben und giebt eine Gegenüberstellung des Wortlauts beiderseitiger übereinstimmender Schlüsse. — Wiedemann (3) erwähnt in Seiner Antwort, daß Er schon 1864 dem wissenschaftlichen Verein in Braunschweig und insbesondere 1866 dem naturwissenschaftlichen Verein in Karlsruhe die Resultate Seiner Arbeit mitgetheilt habe und beruft sich auf den Sitzungsbericht des letzteren.

Alex. Naumann (4) ist durch seit Jahren angestellte Experimentaluntersuchungen über die *Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze* bezüglich der Dampfspannungen der letzteren zu einem abweichenden Ergebniss geführt worden, als zu welchem Debray (5) und neuerdings Wiedemann (6) gelangt sind, wie Er glaubt in Folge unzureichender Dauer Ihrer Beobachtungen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen. Derselbe erläutert das Verhalten des *Kupfervitriols*, welcher Körper wegen des Farbenwechsels bei Abgabe und bei Wiederaufnahme von Wasser eine eingehendere Beobachtung und weitergehende Schlüsse gestattet. Der Schwerpunkt Seiner Ver-

(1) Compt. rend. 70, 890; Bull. soc. chim. [2] 33, 433. — (2) Jahresber. f. 1868, 75. — (3) Pogg. Ann. 153, 610. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1573 bis 1583. — (5) Jahresber. f. 1868, 75. -- (6) Dieser Bericht S. 104.

suchsergebnisse liegt darin, *dass sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten lässt.* Aus theoretischen Gründen sollte zwar einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit lässt sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von Anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols lehrt. Setzt man nämlich einen im Vacuum des Hofmann'schen Dampfdruckbestimmungsapparats befindlichen *Kupfervitriol*krystall der Temperatur des Dampfes von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Grösse des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weiss, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmählich langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weiss der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweiss bis Grünweiss übergegangen, dagegen der Krystall bis in grössere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, dass einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind, und dass bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamem Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden. Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, dass dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedere

Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfernitriol, und daß von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse ein ganz gleichmäßiger geworden wäre, wozu wochen- oder sogar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde. Ist der Krystall verhältnißmäßig klein, aber immerhin noch bedeutend größer, als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmählich wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, daß man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergaben, zum Beweise, daß bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchereihen die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergibt sich dann unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung. Leitet man das Erkalten so, daß das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgenommen wird, sondern daß das

selbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnliche Dampfspannungsverhältnisse. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigeren Betrag des über gewöhnliche Temperatur noch nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Auf die als Belege für die vorhergegangenen Ausführungen von Naumann mitgetheilten umfangreichen Auszüge aus einigen der durchgeführten Versuchsreihen kann nur verwiesen werden. — Ob die Behauptung Wiedemann's (1), der Kupfervitriol gehöre zu den Hydraten, bei welchen der Einfluß der den Krystallen anhängenden Luft und des eingeschlossenen Wassers übereinstimmende Beobachtungsreihen überhaupt fast unmöglich mache, ausreicht, um dem Gewicht der Beobachtungen Naumann's Abtrag zu thun, muß einer aufmerksamen Vergleichung der Versuchsergebnisse des Letzteren zur Entscheidung anheim gegeben werden. Auch die Untersuchungen von A. F. Weinhold (2) am Chlorcalciumammoniak und Calciumcarbonat und von K. Kraut (3) am Gyps weisen darauf hin, daß sich bei der Dissociation fester Körper in einen starren und einen gasigen Stoff nicht die einfachen Gesetze (4) beobachten lassen, wie sie in vollkommenster Weise bei der Zersetzung gasförmiger Körper in nur gasförmige Producte hervor-

(1) Pogg. Ann. **153**, 612. — (2) Jahresber. f. 1873, 113, auch 53. —

(3) Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 6. Aufl., I. Bd., 1. Abth., allgem. u. phys. Chemie, bearbeitet von Alex. Naumann, S. 397. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 57; f. 1867, 81 u. 84; f. 1868, 73.

treten und welchen auch noch diejenigen festen Körper am nächsten kommen, die wie das carbamins. Ammonium (1) bei der Spaltung durch Wärme ausschliesslich gasförmige Producte liefern.

Bezüglich der *Dissociation* des *Vier-* und des *Zweifach-Chlorschwefels* seien aus der sonst schon besprochenen Untersuchung von A. Michaelis und O. Schifferdecker (2) folgende Bemerkungen nachträglich mitgetheilt. Die Dissociation zwischen Flüssigkeiten und Gasen beruht jedenfalls auf den nämlichen Principien wie diejenige ausschliesslich gasförmiger Körper (3), die Erscheinung derselben wird sich aber complicirter ergeben. Es kann nämlich ein Theil des aus der chemischen Verbindung dissociirten Gases noch durch Molekularanziehung von der Flüssigkeit als solcher absorbirt und dadurch der regelmässige Verlauf der Dissociation gestört werden. Nur wenn die Dissociation eine sehr rasche ist, wenn also in einem kurzen Zeitraum sehr viel Gas dissociirt wird, können dann bei nicht sehr grossem Absorptionsvermögen der Flüssigkeit der Gasdissociation ähnliche Erscheinungen eintreten. Dies ist bei dem Vierfach-Chlorschwefel der Fall, indem hier die Dissociation, weil sie sich in dem kurzen Temperaturintervall von 30° vollzieht, sehr schnell verlaufen muss. Dieselbe nimmt von -22 bis -15° sehr schnell zu und von da, wo bereits die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung überschritten ist, werden die gleichen Temperaturzuwachsen entsprechenden Zersetzungszuwächse immer geringer. Der Zweifach-Chlorschwefel, dessen Dissociationsumfang etwa 121° und Dissociationsgang daher ein viel langsamerer ist, zeigt dieses Verhalten nicht. Hier werden die Zersetzungszuwächse für gleiche Temperaturerhöhungen von 20 bis 85° constant, nehmen dann plötzlich von 85 bis 90° sehr schnell zu, um von da bis 130° wieder beinahe die frühere Grösse zu haben.

(1) Jahresber. f. 1871, 115. — (2) Jahresber. f. 1878, 199. — (3) Siehe Naumann, Jahresber. f. 1867, 85; f. 1868, 74.

L. Pfaundler (1) vergleicht die schon früher von Ihm (2) betrachteten Vorgänge der Entstehung gewisser chemischer Verbindungen durch theilweise *Dissociation* und reciproke Reactionen mit der Entstehung der Arten durch natürliche Züchtung nach der Darwin'schen Theorie und läßt auch die Moleküle ihren „Kampf ums Dasein“ führen.

Nach Fr. Mohr (3) ist die *Theorie der Dissociation*, welche schon früher und auch noch kürzlich theoretisch behandelt worden, ohne daß viel dabei herausgekommen sei, gar nicht so schwierig und vereinigt sich in folgenden Sätzen: 1) Die Dissociation ist der entgegengesetzte Vorgang der chemischen Verbindung, wobei der gasförmige Körper seine Molekularbewegung als Wärme wieder aufnimmt und in eine neue Form von Bewegung umsetzt, die er bei der Vereinigung verloren hat. 2) Die Menge der Wärme, welche die dissociirten Körper aufnehmen, ist genau gleich jener, welche sie bei der Verbindung verlieren. 3) Die Trennungstemperatur liegt höher als die Vereinigungstemperatur. 4) Verbindungen deren Bestandtheile nicht flüchtig sind können nicht durch Wärme getrennt werden.

P. A. Favre (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Wärmeentwicklung bei der Verdichtung der Gase durch feste Körper* ausführlich mitgetheilt und dieselbe mit der *Verflüssigungs- und Erstarrungswärme* verglichen. Für das nämliche Gas kann der Absorptionscoefficient für *Kohle* schwanken, je nach der Holzart, Kohlenprobe und selbst für die nämliche Probe bei verschiedenen Versuchen. Die dichteren Kohlen absorbiren weniger Gas. In der nachfolgenden Tabelle sind die von 1 cbcm oder 1.57 g Kohle absorbirten Maximalvolumen aufgeführt und die entwickelten Wärmemengen auf 1 g condensirtes Gas bezogen:

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 37; Pogg. Ann. 1874, Jubelbd., 182; Chem. Centr. 1874, 248. — (2) Jahresber. f. 1867, 81. — (3) Ann. Chem. Pharm. 171, 361 bis 379. — (4) Ann. chim. phys. [5] 11, 209 bis 261. — (5) Jahresber. f. 1873, 22.

Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Metallen.

	nach Favre	nach de Saussure (1)	nach Favre
Ammoniak	178 oben	90 oben	494 cal
Chlorwasserstoff	165	85	274
Bromwasserstoff	—	—	191
Jodwasserstoff	—	—	178
Schweflige Säure	165	65	168
Stickstoffoxydul	99	40	169
Kohlensäure	97	85	158.

Folgende Zusammenstellung vergleicht die Wärmeentwickelung bei der Absorption durch Kohle mit derjenigen beim Lösen in Wasser :

	Condensationswärme	Lösungswärme
ClH	10000 cal	17479 cal
BrH	15500	19084
JH	22000	18902
$\frac{BO_2}{2}$	5267	8858
H_2N	8400	8748.

Die Vergleichung der Absorptionswärme mit der Verflüssigung und Erstarrungswärme lieferte folgende Ergebnisse, bezogen auf 1 Aeq. :

	Absorptionswärme	Verflüssigungswärme	Erstarrungswärme
Schweflige Säure	5267 cal	2822 cal	—
Stickoxydul	3718	2232	—
Kohlensäure	3467	—	8128

Lässt man die Absorption in zwei Zeiten erfolgen, so liefert 1 Aeq. Kohlensäure 3763 cal, während es bis zur Sättigung Kohle nur 3467 giebt.

P. A. Favre (2) hat eine große Menge von Zahlenwerte für die Wärmeentwickelungen bei der Fixirung des *elektrischen Wasserstoffs* durch *Platinschwars* und des *gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs* durch *Palladium* bestimmt. Der schließt aus diesen und früheren (3) Versuchen, dass der Wasserstoff durch Platin, unter Entbindung von 20000 cal für

(1) Bibliothèque Britannique 1812, t. 49 et 50. — (2) Compt. Rend. 1837 bis 1866. — (3) Jahresber. f. 1873, 22.

Wasserstoff, ohne chemische Aenderung condensirt wird, durch Palladium dagegen eine allotropische Modification erfährt indem er eine explosive Legirung eingeht.

J. Moutier (1) hat die Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen berechnet nach der auf 1 kg Wasserstoff sich beziehenden, aus der Thermodynamik abgeleiteten Formel $L = 0.99432 \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT}$, worin p die Disso- ciationstension der Legirung bei der absoluten Temperatur T bedeutet, unter Zugrundelegung der von Troost und Haute- feuille (2) für die Zersetzungsspannungen bestimmten Werthe. Die *Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Palladium* wächst mit der Temperatur zwischen 20 und 170°; für 20° berechnet sich $L = 4147$ cal, die Messungen von Favre (3) ergaben 4154 cal. Als *Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Kalium und mit Natrium* bei 330° berechnen sich 9300 und 13000 cal.

W. Skey (4) beobachtete beim Zusammenbringen von *Thon- schiefer*, von *Thon* und von *Kohle* mit *Wasser* eine Temperatur- erhöhung, welche Er auf eine Hydratbildung zurückführt.

Berthelot (5) leitet aus angestellten Beobachtungen fol- gende Tabelle über die *thermische Bildung der Oxyde des Stick- stoffs* ab :

$N_2 + O = N_2O$ Gas	— 18.0 cal *)	
$N_2 + O_2 = 2NO$ „	— 86.8 (6)	— 68.8 cal
$N_2 + O_3 = N_2O_3$ „	— 64.8	+ 22.0
$N_2 + O_4 = N_2O_4$ „	— 48.6	+ 16.2
$N_2 + O_5 = N_2O_5$ „	— 45.2	+ 8.4

*) Mittelwerth der von Favre, von Silbermann und von Thomsen erhaltenen Zahlen.

Bei der Bildung aller Oxyde des Stickstoffs aus ihrer gasförmigen Elementen wird also Wärme absorbirt. Ihre Zersetzung

(1) Compt. rend. 39, 1242; im Ausz. Instit. 1874, 412. — (2) Dieser Bericht bei Kalium, Natrium, Palladium. — (3) Compt. rend. 33, 1306; vgl. Jahresber. 1869, 145. — (4) Chem. News 30, 290. — (5) Compt. rend. 33, 99 bis 106, 162 bis 170, siehe auch 205 bis 213; theilweise Chem. Centr. 1874, 139. — (6) Bezüglich der Wärmeeinheit siehe diesen Bericht S. 81.

mufs daher Wärme geben. Gleichwohl ist keine dieser Verbindungen für sich explosiv; nur das Stickoxyd, dessen Bildung unter der stärksten Wärmeabsorption erfolgt, zersetzt sich leicht in seine Elemente (1). — Berthelot giebt noch folgende Werthe (welche genauer seien als die seither bestimmten) für Sauerstoffverbindungen der Oxyde des Stickstoffs, die als constituirende Bestandtheile explosiver Gemenge in Anwendung kommen :

$N + O_2 + K = NO_2K$ fest	92.8 cal
$N + O_2 + Na = NO_2Na$ „	85.6
$N + O_2 + Ag = NO_2Ag$ „	11.5
$N_2 + O_2 + H_2 = NO_2NH_2$ „	80.7
$N + O_2 + H = NO_2H$ „	19.6

J. Thomsen (2) findet in die Arbeit von Berthelot eine vollkommene Bestätigung Seiner (3) Ergebnisse.

Berthelot (4) hat Seine (5) *thermischen Untersuchungen über die Cyanreihe* auch auf die *Ferrocyanwasserstoffsäure*, $FeCy_6H_4$, deren Neutralisationswärme durch Kali auf indirectem Wege vermittelt Verdrängung durch Schwefelsäure zu 54.0 cal gefunden wurde, und verwandte Verbindungen wie *Kaliumeisen-cyanür* und *Berlinerblau* ausgedehnt. Berthelot (6) giebt dann folgende Zusammenstellung der *Wärmeentwickelungen* bei der *Bildung* von *Cyanverbindungen* aus den Elementen, deren Berechnung die Angaben :

C (Diamant) $+ H_2 + O_2 = CH_3O_2$ (Ameisensäure) . . .	+ 98	(Berthelot)
$N + H_2 = NH_3$ (verdünnt)	+ 85.1	(Thomsen)
NH_3 (verd.) $+ HCl$ (verd.) $= NH_4HCl$ (gelöst) . . .	+ 12.45	(Berthelot)

mit zu Grunde liegen :

$C + N = CN$	— 41 cal	} Cyan
$CN + O_2$ (Verbrennung, Dulong)	+ 185	

(1) Berthelot, dieser Bericht, unorgan. Theil. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 379. — (3) Jahresber. f. 1872, 68. — (4) Compt. rend. 79, 1085; Chem. Centr. 1874, 315. — (5) Jahresber. f. 1873, 102. — (6) Compt. rend. 79, 1092; Chem. Centr. 1874, 320.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \text{H} = \text{CNH (Gas)} : - 14.1 ; \text{ (flüssig)} : \\ \quad - 8.4 ; \text{ gelöst} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} - 8.0 \\ + 27.3 \\ + 142.6 \\ - 13.1 \end{array} \right\}$	Cyanwasser- stoffsäure
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cy} + \text{H} = \text{CyH (Gas)} \\ \text{CNH Gas} + \text{O}_2 \text{ (Verbrennung)} \\ \text{CH}_2\text{O}_2, \text{NH}_3 \text{ (fest)} = \text{CHN (flüssig)} + 2 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$		
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \text{K} = \text{CNK (fest)} \\ \text{Cy} + \text{K} = \text{CyK} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} + 41.5 \\ + 82 \end{array} \right\}$	Cyankalium
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N}_2 + \text{H}_4 = \text{CNH, NH}_3 \text{ (fest)} \\ \text{CyH (Gas)} + \text{NH}_3 \text{ (Gas)} = \text{CyH, NH}_3 \text{ (fest)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} + 32.5 \\ + 20.5 \end{array} \right\}$	Cyanammo- nium
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \frac{1}{2} \text{Hg} = \text{CNHg}_{\frac{1}{2}} \text{ (fest)} \\ \text{Cy} + \frac{1}{2} \text{Hg} = \text{CNHg}_{\frac{1}{2}} \text{ (fest)} \\ 2 \text{Cl} + 2 \text{N} + \frac{1}{2} \text{Hg} + \text{K} = \text{Hg}_{\frac{1}{2}}\text{Cy, KCy (fest)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} - 13.7 \\ + 27.4 \\ + 46.1 \end{array} \right\}$	Cyanqueck- silber
$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{C} + 3 \text{N} + \frac{1}{2} \text{Fe} + \text{K}_2 = \text{C}_3\text{N}_3\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{K}_2 \text{ (fest)} \\ \quad 36.4 . 3 \text{ oder} \\ \text{Cy}_3 + \frac{1}{2} \text{Fe} + \text{K}_2 = \text{Cy}_3\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{K}_2 \\ 2 \text{CyK} + \text{C} + \text{N} + \frac{1}{2} \text{Fe} + \text{Cy}_3\text{Fe}_{\frac{1}{2}}\text{K}_2 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} + 109.1 \\ + 232.1 \\ + 26.1 \end{array} \right\}$	Kaliumeisen- cyanür
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \text{K} + \text{O} = \text{CNKO (fest)} \\ \text{CyK} + \text{O} = \text{CyKO (fest)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} + 114.6 \\ + 73.1 \end{array} \right\}$	Cyans. Kali
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \text{Cl} = \text{CNCl (Gas)} : - 23.1 ; \text{ flüssig} \\ \text{Cy} + \text{Cl} = \text{CyCl (Gas)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} - 14.3 \\ + 17.9 \end{array} \right\}$	Ohlercyan
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} + \text{N} + \text{J (fest)} = \text{CNJ (fest)} \\ \text{Cy} + \text{J (fest)} = \text{CyJ (fest)} : + 17.7 ; \text{ alles Gas} \\ \quad \text{ungefähr} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} - 23.3 \\ \\ + 13 \end{array} \right\}$	Jodcyan

Nach L. Troost und P. Hautefeuille (1) ändern sich die Dichte und *Verbrennungswärme des rothen Phosphors* continuirlich mit der Temperatur der Bereitung und erst der aus auf 580° erhitztem Phosphor in rubinrothen Krystallen ausgeschiedene rothe Phosphor besitzt die Eigenschaften einer bestimmten chemischen Species. Seine Dichte beträgt 2.34 bei 0° und 1 g liefert bei der Verbrennung 5272 cal. Der durch 650-stündiges Erhitzen im Oelbade bei 265° dargestellte Phosphor hat bei 0° die Dichte 2.148 und für 1 g eine um 320 cal höhere Verbrennungswärme als der krystallisirte rothe, der gewöhnliche rothe giebt 580 cal mehr, das bei 360° erzeugte Product hat die Dichte 2.19 und eine um 298 cal höhere Verbrennungswärme,

(1) Compt. rend. 78, 748; Chem. Centr. 1874, 290.

te hat die Dichte 2.293 und ebenfalls eine Wärme, dagegen ist die Verbrennungswärme an geschmolzenen Products um 50 cal niedriger als rothen krystallisirten Phosphors.

1) hat die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Säure, der Orthophosphorsäure und der Arsensäure aus ihren Elementen untersucht. Die Tabelle, welche sich auf den normalen Phosphor bezieht, von 18 bis 19° beziehen, enthält die folgende:

Schmelzwärme:

Schmelzpunkt	Schmelzwärme
58.6° C.	2520 cal
70.1°	7070
17.4°	2400

Lösungswärme:

Krystallisirte Säure	Geschmolzene Säure
+ 2090 cal	5210 cal
— 130	2940
— 200	2200.

Bildungswärme:

reine	$\left\{ \begin{array}{l} (P, O_5, H_3) \\ (P, O_4, H_2) \\ (P, O_3, H) \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} = 802560 \text{ cal} \\ = 237680 \\ = 189950 \end{array}$	
	saure	$\left\{ \begin{array}{l} (P, O_5, H_3) \\ (P, O_4, H_2) \\ (P, O_3, H) \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} = 800040 \\ = 234910 \\ = 187550 \end{array}$
		gelöst	$\left\{ \begin{array}{l} (P, O_5, H_3, Aq) \\ (P, O_4, H_2, Aq) \\ (P, O_3, H, Aq) \end{array} \right.$

2) erhielt bei Untersuchung der Wärmeentwicklung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen die nachstehenden Ergebnisse:

1. Ber. 1874, 996; Chem. Centr. 589, 604. —
1874, 1002; Chem. Centr. 1874, 606.

Lösungswärme	$\{(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Aq})$	$= -7550 \text{ cal}$
	$\{(\text{As}_2\text{O}_5, \text{Aq})$	$= +6000$
	$\{(\text{AsO}_4\text{H}_3, \text{Aq})$	$= -400$
	$\{(\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4, \text{Aq})$	$= +1800$
Hydratbildung	$\{(\text{As}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O})$	$= 4710$
	$\{(\text{As}_2\text{O}_5, 3 \text{H}_2\text{O})$	$= 6800$
Bildungswärme der Anhydride	$\{(\text{As}_2, \text{O}_3)$	$= 154590$
	$\{(\text{As}_2, \text{O}_5)$	$= 219400$
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässriger Lösung	$\{(\text{As}_2, \text{O}_3, \text{Aq})$	$= 147040$
	$\{(\text{As}_2, \text{O}_5, \text{Aq})$	$= 225400$
	$\{(\text{As}, \text{O}_4, \text{H}_3, \text{Aq})$	$= 215240$
	$\{(\text{As}_2\text{O}_7\text{Aq}, \text{O}_3)$	$= 78360$

Nach J. Thomsen (1) gab eine wässrige Lösung von 1 Mol. feingepulverter *arseniger Säure* in 400 Mol. Wasser ($\text{As}_2\text{O}_3 + 400 \text{H}_2\text{O}$) bei der Neutralisation durch Lösungen von Natron (1 Mol. in 400, 200 und 100 Molekülen Wasser bei den verschiedenen Versuchen) folgende Wärmeentwickelungen :

A	$(\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq}, a \text{NaOHAq})$
1	7800 cal
2	13780
3	15070
4	15580

Hiernach trete die arsenige Säure As_2O_3 in wässriger Lösung als *zweibasische* schwache Säure auf und seien ihre Salze mit größerem Gehalt an Base als basische Salze zu betrachten, während sich bei der phosphorigen Säure (2) der zweibasische Charakter des Moleküls PO_3H_3 zeige. — Die Wärmeentwickelung ($\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq}, 4 \text{HClAq}$) beträgt nur 160 cal.

Berthelot (3) theilt gelegentlich der S. 118 besprochenen Untersuchung die nachverzeichneten *Neutralisationswärmen von Basen durch Säuren* mit. Die Bestimmungen, bei welchen amorphe Niederschläge auftreten, wie Metalloxyde und -Sulfide, besitzen eine geringere Genauigkeit wegen der allmählichen Cohäsionsveränderung (4), wodurch jedoch die Schlussfolgerungen nicht beeinträchtigt werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 935. — (2) Jahresber. f. 1870, 118. — (3) Compt. rend. 88, 1177; Chem. Centr. 1874, 864. — (4) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1871, 110 u. dieser Bericht S. 83.

	cal ¹⁾	+NO ₂ H (1Aeq. in 2l) 18·7	+C ₆ H ₄ O ₂ (1Aeq. in 2l) 18·8	+ $\frac{\text{SO}_4\text{H}_2}{2}$ (1Aeq. in 2l) 15·85	cal
$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{2}$ (1Aeq. in 2l) + HCl (1Aeq. in 2l) 18·7					
NH ₃ "	12·45	"	"	"	14·5
$\frac{\text{BaO}}{2}$ (1Aeq. in 5l) "	18·85	"	"	" (Niederschlag)	18·4
$\frac{\text{MnO}}{2}$ (Niederschlag) + HCl (1Aeq. in 4l) 11·8		"	" (1Aeq. in 4l) 11·0	" (1Aeq. in 4l) 18·5	
$\frac{\text{FeO}}{2}$ "	10·7	"	" geschätzt: 9·9	"	12·5
$\frac{\text{ZnO}}{2}$ "	9·8	" (1Aeq. in 4l) 9·8	"	"	11·7
$\frac{\text{PbO}}{2}$ "	7·7	"	"	" (Niederschlag)	10·7
" (sehr verdünnt) 7·7					
" (PbCl krystallisiert) 9·7					
$\frac{\text{CuO}}{2}$ + HCl (1 Aeq. in 4 l) 7·5		"	"	"	9·2
$\frac{\text{HgO}}{2}$ "	9·45	"	"	"	—
$\frac{\text{Ag}_2\text{O}}{2}$ "	—	"	"	"	—

1) Bezüglich der Wärmeinheit siehe diesen Bericht S. 81.

J. Thomsen (1) bestimmte auf indirectem Wege folgende *Neutralisationswärmen* der *Oxydhydrate* des *Lanthans*, *Ceriums*, *Didyms*, *Yttriums* und *Erbiums* bei 18° :

	Atomgewicht	für Schwefel- säure	für Chlorwasser- stoffsäure	Differenz
Lanthan	90·2	27470 cal	25020 cal	2450 cal
Cerium	92	26030	24160	1870
Didym	95	25720	23980	1740
Yttrium	60·4	25070	23570	1500
		für Essigsäure		
Erbium	114	18840	—	—

Bei dieser Gelegenheit wurden nachstehende *Lösungswärmen* betreffender Salze beobachtet :

	Wärmeentbindung
(LaSO ₄ · 3 H ₂ O, Aq)	= 1500 cal annähernd
(CeSO ₄ · $\frac{3}{2}$ H ₂ O, Aq)	= 5380
(DiSO ₄ · 3 H ₂ O, Aq)	= 2100
(YtSO ₄ · $\frac{3}{2}$ H ₂ O, Aq)	= 3560
(Er(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ · $\frac{3}{2}$ H ₂ O, Aq)	= 450.

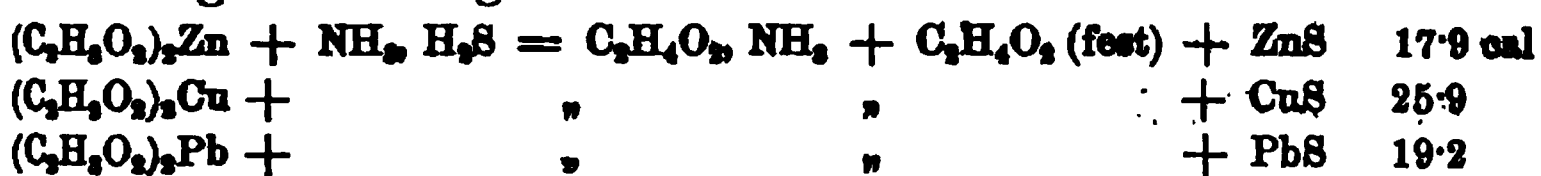
Berthelot (2) hat *thermochemische Untersuchungen über die Sulfide* veröffentlicht, aus welchen die unmittelbar auf die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs bezüglichen Wärmeentwickelungen nachstehend mitgetheilt sind :

$\frac{1}{2}$ Na ₂ O (1 Aeq. in 2 l)	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S (gelöst in 8 l)	8·85 cal
NH ₃ „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	8·1
$\frac{1}{2}$ BaO (1 Aeq. in 5 l)	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	8·9
$\frac{1}{2}$ MnO (gefällt)	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	5·1
$\frac{1}{2}$ FeO „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	7·8
$\frac{1}{2}$ ZnO „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	9·6
$\frac{1}{2}$ PbO „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	13·3
$\frac{1}{2}$ CuO „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	15·8
$\frac{1}{2}$ HgO „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	24·35
$\frac{1}{2}$ Ag ₂ O „	+ $\frac{1}{2}$ H ₂ S „	27·9.

Vergleicht man diese Wärmeentwickelungen mit den Neutralisationswärmen (3) der Basen durch andere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, so findet man, daß bei der Einwirkung der Alkalisulfide auf die Metallsalze immer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 31. — (2) Compt. rend. 73, 1175 bis 1180 u. 1247 bis 1254; Chem. Centr. 1874, 368, 381. — (3) Dieser Ber. S. 117.

Wärmeentbindung stattfindet. Berthelot fand in allen Fällen, wo die Rechnung ausführbar war, daß die Wärmeentwicklung bei Entstehung der Metallsulfide aus ihren *festen* (1) Componenten dieselben Umwandlungen voraussehen läßt, wie die Rechnung für den gelösten Zustand :



Die Bildung der gelösten Alkalisulfide giebt eine viel geringere Wärmeentbindung als diejenige der Chloride, Sulfate, Acetate u. s. w.; dem entsprechend werden auch jene Sulfide ganz oder fast ganz zersetzt durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die thermischen Bestimmungen ergaben, daß die bei dieser Einwirkung entbundene Wärmemenge nahezu gleich dem Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen der beiden betreffenden Säuren durch die alkalische Base ist. — Die Reactionen des *Schwefelwasserstoffs* auf die *Metallsalze* sind je nach der Natur der Metalle und Säuren sowie auch nach der Concentration der Flüssigkeit sehr verschieden. Der Schwefelwasserstoff fällt die verdünnten Lösungen der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, wobei stets Wärme frei wird, wie dies die Rechnung auch für das feste und wasserfreie Salz ergiebt. Der gasförmige Schwefelwasserstoff giebt mit den festen Acetaten von Blei und Kupfer eine Wärmeentwicklung, zersetzt sie demgemäß; für die Chloride des Bleies, Kupfers und Quecksilbers dagegen erhält man negative Werthe. Die letztgenannten Chloride werden also durch Schwefelwasserstoff nur in verdünnter Lösung zersetzt, während umgekehrt gasförmiger Chlorwasserstoff und auch rauchende Salzsäure die entsprechenden Sulfide zersetzt. In gleicher Weise wird festes Silbersulfid durch gasförmigen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff unter in vorstehender Reihenfolge steigender Wärmeentbindung zersetzt. Schliesslich betrachtet und erklärt Berthelot noch das zum Theil eigenthümliche Verhalten der Zinksalze und Manganoxydulsalze.

(1) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1878, 76.

J. Thomsen (1) legt im Anschluß an Seine (2) früheren Mittheilungen durch zahlreiche Beispiele aus den verschiedenen Theilen der Thermochemie dar, daß *analoge chemische Vorgänge* von *Wärmeentwicklungen* begleitet sind, die entweder selbst *Multiplen gemeinschaftlicher Constanten* sind, oder deren Differenzen sich als solche Multiplen herausstellen.

A. Gasförmige Moleküle aus gasförmigen Bestandtheilen :

$$\begin{aligned}
 1. & \begin{cases} (N_2, O) = -18820 \text{ cal} \\ (Cl_2, O) = -18040 \end{cases} \\
 2. & \begin{cases} (N_2, O_2) = -66060 \text{ cal} \\ (N, O) = -44030 \\ (H, Cl) = +22000 \\ (H_2, C_2H_2) = +44130 \\ (O, CO) = +66800 \end{cases} \left. \begin{array}{l} \text{Berthelot} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Multiplen von} \\ \text{etwa } 2200 \text{ cal.} \end{array} \\
 3. & \begin{cases} (NO, O) = 19568 \\ (H_2, O) = 57980 \end{cases} = \begin{cases} 1 \cdot 19568 \text{ cal} \\ 8 \cdot 19810 \end{cases} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{gasförmige Products.}
 \end{aligned}$$

B. Gasförmige Moleküle reagiren auf einander, indem sie sich in Wasser lösen :

$$\begin{aligned}
 4 a. & \begin{cases} (NH_3, H_2S, Aq) = 19875 = 1 \cdot 19875 \text{ cal} \\ (NH_3, HCl, Aq) = 38030 = 2 \cdot 19015 \\ (NH_3, BrH, Aq) = 40650 = 2 \cdot 20325 \\ (NH_3, JH, Aq) = 39910 = 2 \cdot 19955 \\ (H_2, Cl_2, Aq) = 78640 = 4 \cdot 19660. \end{cases} \\
 4 b. & \begin{cases} (ClH, ClH, Aq) = 84640 = 2 \cdot 17320 \text{ cal} \\ (BrH, BrH, Aq) = 39880 = 2 \cdot 19940 \\ (JH, JH, Aq) = 38420 = 2 \cdot 19210 \\ (SH_2, SH_2, Aq) = 9500 = \frac{1}{2} \cdot 19000 \\ (OH_2, OH_2, Aq) = 19820 = 1 \cdot 19820 \\ (OCl_2, OCl_2, Aq) = 18880 = 1 \cdot 18880. \end{cases} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{Regnault} \\
 5. & \begin{cases} (SO_2, O, Aq) = 71880 = 4 \cdot 17833 \text{ cal} \\ (CO, O, Aq) = 72990 = 4 \cdot 18172 \\ (N_2O_3, O_2, Aq) = 72940 = 4 \cdot 18235 \\ (N_2O_3, O_2, Aq) = 54640 = 3 \cdot 18218 \\ (N_2O_3, O, Aq) = 36340 = 2 \cdot 18170. \end{cases}
 \end{aligned}$$

6. Die Wärmetönungen bei der *Absorption der gasförmigen Oxyde des Schwefels und des Stickstoffs durch Wasser* zeigen ebenfalls Uebereinstimmungen :

$$6. \left\{ \begin{array}{ll} (S_2O_4, Aq) & = 15400 \text{ cal} \\ (N_2O_4, Aq) & = 15500 \\ (N_2O_3, Aq) & = 14260 \\ (N_2O_3, Aq) & = 2 \cdot 14900 \end{array} \right\} \text{Berthelot}$$

Da ferner $(N_2O_3, H_2O, Aq) = 15000,$
so wird $(N_2O_3, H_2O) = 14800.$

C. *Oxydation wässriger Lösungen :*

$$\begin{aligned}
 7. \left\{ \begin{array}{l}
 (\text{N}_2\text{O}_3\text{Aq}, \text{O}_2) = (\text{N}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) - (\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Aq}) = 86400 = 2.18200 \text{ cal} \\
 (\text{N}_2\text{O}_4\text{Aq}, \text{O}) = (\text{N}_2, \text{O}_4, \text{Aq}) - (\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Aq}) = 18300 = 1.18300 \\
 (\text{Cl}_2\text{H}_2\text{Aq}, \text{O}_2) = (\text{Cl}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{Aq}) - (\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{Aq}) = -18860 = -1.18860 \\
 (\text{S}_2\text{O}_3\text{Aq}, \text{O}) = (\text{S}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) - (\text{S}_2, \text{O}_2, \text{Aq}) = 73710 = 4.18427 \\
 (\text{PO}_3\text{H}_2\text{Aq}, \text{O}) = (\text{P}, \text{O}_4\text{H}_2\text{Aq}) - (\text{P}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{Aq}) = 73700 = 4.18425
 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

An diese Reactionen schliessen sich gewissermassen die *Oxydationen einiger festen Oxyde*, wie Chromoxydhydrat zu Chromsäure, Manganhyperoxyd zu Uebermangansäure und Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxydhydrat; es ist nämlich :

$$\begin{aligned}
 (2 \text{Cr}, \text{O}_3, \text{Aq}) &= (\text{Cr}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) - (\text{Cr}_2, \text{O}_2, \text{H}_2) = 18868 = 1.18868 \text{ cal} \\
 (2 \text{MnO}, \text{O}_2, \text{Aq}) &= (\text{Mn}_2, \text{O}_7, \text{Aq}) - (\text{Mn}_2, \text{O}_4, \text{H}_2) = -55760 = -3.18587 \\
 (2 \text{Fe}, \text{O}) &= (\text{Fe}_2, \text{O}_3, \text{H}_2) - (\text{Fe}_2, \text{O}_2, \text{H}_2) = +54580 = +3.18193.
 \end{aligned}$$

D. *Chlor oder Wasserstoff reagiren auf wässrige Lösungen :*

$$\begin{aligned}
 8. \left\{ \begin{array}{l}
 (2 \text{FeCl}_2 \cdot \text{Cl}_4\text{H}_4\text{Aq}, \text{Cl}_2) = 55520 = 3.18507 \text{ cal} \\
 (\text{SnCl}_2 \cdot \text{Cl}_4\text{H}_2\text{Aq}, \text{Cl}_2) = 76020 = 4.19005 \\
 (\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Aq}, \text{Cl}_2) = 37075 = 2.18537 \\
 (\text{SO}_2\text{Aq}, \text{Cl}_2) = 73910 = 4.18478
 \end{array} \right. \\
 9. \left\{ \begin{array}{l}
 (\text{Br}_2\text{Aq}, \text{H}_2) = 55654 = 3.18551 \\
 (\text{Cl}_2\text{Aq}, \text{H}_2) = 73674 = 2.18419 \\
 (\text{H}_2\text{O}_2\text{Aq}, \text{H}_2) = 91430 = 5.18286
 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

E. *Substitutionserscheinungen.*

10. Bei der supponirten Substitution des *Stickstoffs* der Salpetersäure durch *Jod* ist :

$$\begin{aligned}
 \text{kryst. Anhydrid} \quad (\text{J}_2, \text{O}_5) &- (\text{N}_2, \text{O}_5) = 77080 = 4.19270 \text{ cal} \\
 \text{Hydrat} \quad (\text{J}, \text{O}_3, \text{H}) &- (\text{N}, \text{O}_3, \text{H}) = 88900 = 2.19450 \\
 \text{wässrige Lösung} \quad (\text{J}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) &- (\text{N}_2, \text{O}_3, \text{Aq}) = 58460 = 3.19487.
 \end{aligned}$$

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die *Bildungswärmen der Hydrate* an und für sich schon die Constante enthalten, denn :

$$\begin{aligned}
 (\text{J}, \text{O}_3, \text{H}) &= 57880 = 3.19293 \text{ cal} \\
 (\text{N}, \text{O}_3, \text{H}) &= 18980 = 1.18980.
 \end{aligned}$$

Da ferner die Neutralisationswärme der Salpetersäure und der Jodsäure gleich groß ist, so wird auch die Substitution von 2 Atomen Stickstoff durch 2 Atome Jod in der wässrigen Lösung eines salpetersauren Salzes, z. B. des Kaliumnitrats, wodurch dieses in Kaliumjodat übergeführt wird, von einer Wärmeentwicklung begleitet sein, die das Dreifache der Constanten ist; in der That ist :

$$(\text{J}_2, \text{O}_3, \text{K}_2, \text{Aq}) - (\text{N}_2, \text{O}_3, \text{K}_2, \text{Aq}) = 58540 = 3.19518 \text{ cal}$$

11. Für die Substitution von *Stickstoff* durch *Schwefel* ist :

gasförmige Säuren	(S, O ₂) — (N, O ₂)	= 95700 = 5 . 19140 cal
condensirte Säuren	(S, O ₂) — (N, O ₂)	= 97570 = 5 . 19514
wässrige Lösungen	(S, O ₂ , Aq) — (N, O ₂ , Aq)	= 95650 = 5 . 19130.

12. Für die Wärmeentwicklung bei der Substitution des *Wasserstoffs* durch *Sauerstoff* leiten sich folgende Zahlen ab :

Gase	(N ₂ , H ₂) — (N ₂ , O ₂)	= 119480 = 6 . 19913 cal
wässrige Lösungen	(N ₂ , H ₂ , Aq) — (N ₂ , O ₂ , Aq)	= 122100 = 6 . 20350
	(N, H ₂ , O, Aq) — (N, O ₂ , H, Aq)	= 77030 = 4 . 19258
	(C, O ₂) — (C, H ₄)	= 78200 = 4 . 18300 cal
	(C ₂ , O ₄) — (C ₂ , H ₄ , O ₂)	= 79690 = 4 . 19926.

Während die Substitution von O durch H₂ einer Wärmetönung von $\pm 2 . 19650$ cal als Mittel entspricht, ist die Bildung des Wasserdampfs selbst :

$$\text{Dampf (H}_2\text{, O)} = 3 . 19310 \text{ cal.}$$

13. *Chlor* durch *Wasserstoff* :

gasförmige Produkte	(H ₂ , O) — (Cl ₂ , O)	= 75970 = 4 . 18993 cal
wässrige Lösungen	(H, O, H, Aq) — (H, O, Cl, Aq)	= 88430 = 2 . 19240.

Gleichzeitig ist für die Bildung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure

$$(\text{Cl, H, Aq}) = 89320 = 2 . 19660 \text{ cal.}$$

14. *Stickstoff* durch *Wasserstoff* :

flüssige	(H ₁₀ , O ₅) — (N ₂ , O ₅)	= 20 . 19108 cal
Produkte	(N, O ₂ , H ₂) — (N ₂ , O ₂)	= 10 . 20090
gasförmige	(H ₂ , O ₂) — (N ₂ , O ₂)	= 12 . 19986
Produkte	(H ₂ , O) — (N ₂ , O)	= 4 . 19061

oder :

		Differenz
(N ₂ , O ₂)	= — 66060	119480 = 6 . 19913 cal
(N ₂ , H ₂)	= + 53420	
Dampf . . (O ₂ , H ₂)	= 178790	120370 = 6 . 20061

15. *Metallsubstitutionen* in wässrigen Lösungen der schwefels. Salze :

Mg durch Zn	= 4 . 18115 cal
" " Fe	= 5 . 17412
" " Pb	= 6 . 17562
" " Cu	= 7 . 17814
" " Cd	= 7 . 18090.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

L. Joulin (1) hat die *Elektrizitätserzeugung durch mechanische Ursachen*, namentlich die durch Riementübertragung auf Trieben von verschiedenem Stoff erregte, untersucht.

W. Hankel (2) beschreibt die *thermoelektrischen Eigenschaften symmetrischer Krystalle*, insbesondere des Topases, des Schwerspathes und des Aragonits.

G. Quincke (3) untersuchte die *durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleicher Elektroden in eine Flüssigkeit entstehenden Ströme* und stellt seine Resultate ungefähr folgendermaßen zusammen. Taucht man 2 durch einen Multiplicatordraht verbundene Elektroden von Quecksilber (oder einem anderen, festen Metall) in eine leitende aber indifferente Flüssigkeit (Wasser, Alkohol, Glycerin, Salzlösungen, Salzsäure u. s. w.), so entsteht ein von der frisch benetzten durch die Flüssigkeit zu der schon länger benetzten Elektrode gehender Strom, dessen Stärke mit wachsendem Widerstand der zwischen beiden befindlichen Flüssigkeitssäule abnimmt. Seine elektromotorische Kraft ist nach Natur und Concentration der Flüssigkeiten verschieden, nimmt bei Salzlösungen mit der Concentration zu und kann bis zu 0.6 Daniell betragen; sie ist um so größer, je schneller an der später eingetauchten Elektrode die Berührungsfläche zwischen Metall und Flüssigkeit gebildet wird und nähert sich mit Zunahme dieser Geschwindigkeit einem Maximum, das bei zähen Flüssigkeiten wie Glycerin bald erreicht ist, und steht in keiner Beziehung zur Capillarconstante dieser Grenzfläche. Ihr Grund ist wahrscheinlich in einer nach der Benetzung allmählich eintretenden Aenderung der Molekularbeschaffenheit (Dichte, Concentration) der Flüssigkeitstheilchen in der Nähe der Elektrodenoberfläche zu suchen. — Die durch ungleichzeitiges Eintauchen von Quecksilberelektroden in Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. erzeugten elektrischen Ströme haben ihren Grund hauptsächlich

(1) Ann. chim. phys. [5] 23, 5. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 649. —

(3) Pogg. Ann. 153, 161.

in den chemischen Veränderungen der Oberfläche. Durch Elektrolyse kann die Oberflächenspannung der Grenzfläche zu- oder abnehmen und mit der Richtung und Dauer des Stromes ihr Zeichen wechseln. Die bei Capillaritätserscheinungen auftretenden Störungen sind nicht durch elektrolytisch abgeschiedene Substanzen zu erklären. — Letztere Resultate widersprechen denjenigen von Lippmann (1), dessen Versuche eingehend kritisirt werden.

E. Martin (2) will die *Vorgänge in der galvanischen Kette* dadurch erklären, daß Er die beiden Elektricitäten als einfache chemische Körper betrachtet, deren Verbindung Licht und Wärme sei, während das gewöhnliche Sauerstoffgas eine Verbindung des reinen Sauerstoffs mit positiver, das Wasserstoffgas eine solche des Wasserstoffs mit negativer sei. Da sich die Wasserzersetzung und einige andere Vorgänge hierdurch sehr einfach erklären, so glaubt, wie es scheint, der Verf. sich über die Schwierigkeiten, die der Annahme Seiner Theorie entgegenstehen, hinaussetzen zu können.

J. A. Fleming (3) hat eine *für die Beurtheilung der Contacttheorie wichtige elektrische Kette* zusammengestellt, deren Element eine elektromotorische Kraft von $\frac{1}{4}$ Daniell besitzt, ohne daß darin irgendwo 2 heterogene Metalle in unmittelbarer Berührung stehen. Die Kette besteht aus einer Reihe von Bechern, die abwechselnd verdünnte Salpetersäure und eine alkalische Lösung von Fünffach-Schwefelnatrium (Na_2S_5) enthalten und durch abwechselnd aus Kupfer und aus Blei bestehende Ω -förmige Streifen verbunden sind. Sie sind in gerader Anzahl vorhanden, so daß der erste und letzte verschiedene Flüssigkeit aber dasselbe Metall z. B. Blei enthalten und dann durch 2 eingesenkte Kupferstreifen mit dem Galvanometer verbunden werden können. In der Salpetersäure verhält sich das stärker angegriffene Kupfer negativ gegen Blei, im Schwefelnatrium dagegen positiv.

(1) Jahresber. f. 1873, 120. — (2) Compt. rend. 39, 1854. — (3) N. Arch. ph. nat. 50, 412, Auszug aus einer Druckschrift. Der Schlusssatz enthält offenbar einen Irrthum, der in obiger Darstellung vermieden ist.

Keiser und Schmidt (1) empfehlen ein *Braunsteinelement* vereinfachter Construction, hauptsächlich zum Haustelegraphenbetrieb geeignet. Eine Kohlenplatte steckt in einem hohen Glasgefäß, dessen Boden 5 cm hoch mit Braunstein und Kohlenstücken bedeckt ist, eine Zinkplatte hängt daneben, taucht aber nicht bis in die Braunsteinschicht. Die Füllung besteht aus concentrirter Salmiaklösung mit überschüssigem Salz. Die Elemente bleiben 18 Monate in Thätigkeit. Eine kleine Polarisation schadet nicht, wenn der Strom nicht lange geschlossen erhalten wird. Der Strom ist stärker als bei Meidinger's Element. A. G a w a l o w s k i (2) beschreibt eine zu leichter Füllung und Entleerung eingerichtete *Form der Bunsen'schen Batterie*.

W. S y m o n s (3) beschreibt die Anfertigung einer *billigen Kupfer-Zinkbatterie* für lang dauernde schwache Ströme. Die erregende Flüssigkeit ist Kochsalzlösung oder verdünnte Zinkchloridlösung. Derselbe (4) lehrt Kohlenzellen oder Platten für Elemente auf einfache Weise herstellen.

C. C l a m o n d (5) hat eine neue (6) sehr mächtige und constante *Thermokette* aus einer Legirung von Zink und Antimon in Berührung mit Eisen construiert.

A. P a a l z o w (7) fand, daß die elektromotorische Kraft von *Flüssigkeitsketten* ungeändert bleibt, wenn statt scharfen Trennungsflächen zwischen den sich gegenseitig erregenden Flüssigkeiten dickere Schichten derselben vermischt sind. Diese Kraft bleibt bei einer Kette aus Zinkvitriol-Schwefelsäurehydrat-Wasser-Zinkvitriol mit Zinkelektroden ziemlich lange constant, wegen der geringen Stromarbeit bei dem großen Widerstand; sie sinkt aber doch endlich fast auf Null, weil der elektrochemische Proceß zwischen Wasser und Zinkvitriol Schwefelsäure ausscheidet, wodurch schließlich eine symmetrische Anordnung

(1) Dingl. pol. J. 213, 220. — (2) Pogg. Ann. 153, 626. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 345; Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 32. — (4) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 31. — (5) Compt. rend. 76, 1120. — (6) Jahresber. f. 1873, 129. — (7) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 643; N. Arch. ph. nat. 51, 177.

aller Flüssigkeiten zu Stande kommt. — Für die Stromarbeit war der Verf. nicht im Stande im Innern der Flüssigkeitskette einen Ersatz zu finden und neigt der Ansicht zu, daß diesen Strömen ein ähnlicher Ursprung wie den Thermoströmen zuzuschreiben sei, wo der Ersatz in der von aussen absorbierten Wärme zu suchen ist.

E. Villari (1) hat bewiesen, daß die *elektromotorische Kraft des Palladiums in Gassäulen* erheblich grösser ist als die von Platinelektroden, offenbar in Folge der starken Verwandtschaft des Palladiums zum Wasserstoff. Die elektromotorische Kraft einer Palladiumgassäule ist noch bedeutend grösser, wenn die mit Sauerstoff in Berührung stehende (positive) Elektrode oxydirt ist. Wie Macaluso und Müller (2) fand auch Villari den elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoff viel stärker erregend, als den chemisch dargestellten.

D. Macaluso (3) hat die *Polarisation durch Chlor und Wasserstoff* näher erforscht. Er fand, daß die elektromotorische Kraft des Platins in einer Lösung von Chlorwasserstoffsäure, worin sich eine sehr kleine Menge freien Chlors befindet, gegen reines Platin nicht constant ist, sondern mit der Zeit bis zu einem Maximum wächst. Bei wachsendem Chlorzusatz wächst sie asymptotisch bis zu etwa 0.62 Daniell. Das Wachstum ist von Anfang an rascher, wenn sich das Platin schon vor Zusatz der Chlorklösung in der Säure befunden hat, als wenn es in schon chlorhaltige Säure eingetaucht wird. Man schliesst daraus, daß jene Kraft nur von der auf der Platinoberfläche condensirten Chlormenge, nicht von der in Lösung befindlichen abhängt; daß ferner Platin und Glas auf das Chlor eine stärkere Anziehung ausüben als die Lösung, und daß die Anziehung des Platins etwa 25mal so groß wie die des Wassers ist. — Ist das betreffende Chlor galvanisch erzeugt, so giebt es eine etwa 1.7mal stärkere Polarisation, als chemisch erzeugtes, beide verhalten

(1) Pogg. Ann. 151, 608 aus Rendiconti del R. Istituto Lombardo [3] 2. — (2) Siehe unten. — (3) Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1878, 806; im Ausz. J. pr. Chem. [2] 9, 225; N. Arch. ph. nat. 43, 219.

sich also ähnlich wie ozonisirter Sauerstoff zu gewöhnlichem. Versuche mit verschieden concentrirten Lösungen zeigten, daß die Gegenwart einer größeren Menge Chlorwasserstoffsäure eine schnellere Umwandlung des activen Chlors in gewöhnliches bewirkt. Die Polarisation des mit gewöhnlichem Chlor beladenen Platins vermindert sich zwischen 17° und 100° um 0.062 Daniell, diejenige des mit activem Chlor beladenen dagegen um 0.449 Daniell. Das active Chlor besitzt nur an der Platte, woran es entstanden ist, eine starke elektromotorische Kraft und kann nicht durch Diffusion zu einer andern Platte gelangen. — Mit Wasserstoff beladene Platinplatten in Salzsäurelösung haben eine elektromotorische Kraft der Polarisation von 0.68 Daniell, wenn der Wasserstoff von außen her in die Lösung gebracht, von 0.94 Daniell, wenn er auf der Platte elektrolytisch erzeugt ist. Die Konzentrationsänderung wirkt genau wie im vorigen Falle. Die steigende Temperatur vermindert bei schwachen Strömen die Activität. Der active Wasserstoff geht in kurzer Zeit in gewöhnlichen über. Kohlenelektroden gaben analoge Resultate, nur stieg die Polarisation gleich nach dem Schließen zu einem Maximum.

F. C. G. Müller (1) suchte die *Polarisation einiger Metalle* zu bestimmen. Amalgamirte Zinkplatten in verdünnter Schwefelsäure gaben sehr unbeständige, von der Beschaffenheit der Oberfläche und dem Grad ihres Angegriffenseins abhängige, stets aber viel bedeutendere Polarisation als man nach Svanberg's (2) Messungen annahm. Blanke Kupferplatten in demselben Medium oder in saurer Kupfervitriollösung zeigten eine sehr regelmäßige, der Vermehrung der Stromdichte proportional wachsende Polarisation; in neutraler Kupfervitriollösung ist dieselbe nur gering, und der Verf. ist der Meinung, daß in diesem Falle an der Kathode keine Wasserstoffschicht erzeugt und neben dem Kupfervitriol kein Wasser zersetzt werde. — Bei der eigenthüm-

(1) Pogg. Ann. 151, 286, 398. — (2) Pogg. Ann. 33, 298; erwähnt Jahresber. f. 1847 u. 1848, 295.

lichen Versuchsanordnung ergab sich das überraschende Resultat, daß der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff direct das Kupferoxyd reducirt, was sich auch einfacher zeigen läßt, wenn man an einen Zinkstreifen einen unten flach gehämmerten und umgebogenen Kupferdraht anlöthet, auf das umgebogene Ende des letzteren Kupferoxyd bringt und dann das Ganze in verdünnte Schwefelsäure hängt. — Bei der Elektrolyse des Kupfervitriols tritt bei Anwesenheit der geringsten Menge freier Schwefelsäure an einer Kupferanode Kupferoxyd auf, an der Kathode nur Kupfer ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung. Trotzdem ist die in solchem Falle auftretende geringe Polarisation durch Wasserstoffentwicklung, aus Säurezersetzung herrührend, bedingt; denn man kann den Wasserstoff nicht nur riechen, sondern sieht auch bei Stromumkehrung das auf der früheren Anode, jetzigen Kathode abgelagerte Kupferoxyd sich reduciren, während welcher Zeit die Polarisation = 0 ist, bis sie nach vollkommener Reduction sich wieder herstellt.

J. H. Koosen (1) verwerthet gewisse Betrachtungen über die *Polarisation in der Combination von zwei Elementen verschiedener Art* zur Vervollkommnung der Construction des Meidinger'schen Elementes behufs sehr langen ununterbrochenen Gebrauchs, sowie zur Einrichtung eines Zink-Platin-Elementes mit übermangans. Kalilösung von monatelang constanter Wirkung.

F. Kohlrausch (2) hat die *Wirkung der Polarisation auf alternirende Ströme* untersucht.

A. Renard (3) hat die Bedingungen untersucht, unter denen die *Passivität des Eisens* eintritt, und gefunden, daß die Temperatur und die Concentration der angewandten Salpetersäure großen Einfluß haben. Je mehr Wasser die Säure enthält, um so niedriger muß die Temperatur sein, damit ein Eisendraht passiv gemacht werden kann. Dieselbe Menge Säure, die bei einer bestimmten Temperatur einen einzigen Draht

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 241. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 290. — (3) Compt. rend. 79, 159.

passiv machen kann, vermag bei niedrigerer Temperatur deren mehrere hintereinander passiv zu machen. Erschütterung des Drahtes, z. B. Anschlagen an die Gefäßwände, befördert das Passivwerden. Berührung mit Platin, Gold oder Kohle hebt die Passivität nicht auf. Weiter fand Derselbe (1), daß 10 Minuten langes Verweilen in Salpetersäuredämpfen den Draht ebenfalls passiv macht. In Säure von 30° bis 40° Baumé kann man ein Drahtstück durch mehrmals wiederholtes Eintauchen mit Rühren am eingetauchten Ende passiv machen. Wenn ein Drittel oder ein Viertel eines Drahtstücks 10 Minuten lang in Salpetersäure-Monohydrat getaucht und dann in ein Probirgläschen gestellt wird, das etwas Säure von 30° bis 40° B. enthält, so kann mit dieser Säure aufgefüllt werden und das ganze Drahtstück zeigt sich passiv. Nachdem ein Draht in Säure von 47° B. eingetaucht war, wird er in Säuren von 30° bis 40° nicht mehr angegriffen, in Säuren von 30° bis 36° verliert er aber in einigen Tagen seine Passivität wieder, in Säuren unter 30° schon nach einigen Stunden. Durch Bewegung und Erschütterung tritt der Augenblick, wo dieß geschieht, schon früher ein. — Der P. de Regnon (2), der denselben Gegenstand verfolgte, hat gefunden, daß der durch eine Eisenelektrode in jede Salpetersäure eintretende elektrische (positive) Strom das Eisen passiv macht, während der austretende die Passivität zerstört. In verdünnter Schwefelsäure wird eine Eisenelektrode schwach angegriffen, entwickelt Sauerstoff und wird passiv für die Salpetersäure. — Die Wirkung der Concentration, sowie der Berührung mit Platin, Gold und Kohle wurde bestätigt gefunden. — Waschen oder Kratzen eines passiven Drahts mit einem gleichen zerstört nicht die Passivität. Dieß und einige andere rein elektrische Versuche zeigen, daß die meisten Passivität erzeugenden Ursachen auf eine galvanische Wirkung zurückzuführen sind, wodurch Sauerstoff auf das Eisen geführt wird und daselbst polarisierend wirkt. Die Zerstörung der Passivität wird durch

(1) Compt. rend. 72, 508. — (2) Compt. rend. 72, 299.

eine entgegengesetzte Wirkung hervorgebracht, oder durch einen den Sauerstoff erschöpfenden Polarisationsstrom, oder eine Absorption des polarisirenden Gases durch einen sehr oxydirbaren Körper.

P. A. Favre und F. Roche (1) eröffnen einen genaueren Einblick in die Vorgänge bei der *Elektrolyse des kohlen. und des doppelt-kohlen. Natrons*. Das neutrale Carbonat spaltet sich zunächst in $\text{C}_2\text{NaO}_6 + \text{Na}$, wovon das letztere sich auf Kosten des Wassers unter Wasserstoffentwicklung oxydirt. Bezüglich des ersteren Zersetzungsproductes stehen zwei Annahmen offen: Entweder es zersetzt das Wasser unter Sauerstoffentwicklung und bildet synelektrolytisch (2) $\text{C}_2\frac{\text{Na}}{\text{H}}\text{O}_6$; oder C_2NaO_6 zersetzt sich in $\text{C}_2\text{NaO}_5 + \text{O}$, wovon das erstere Product sich mit Wasser zum Dicarbonat verbindet. Dieß wäre ein metalektrolytischer (2) Vorgang. — Das Dicarbonat, der Elektrolyse unterworfen, spaltet sich in $\text{Na} + \text{C}_2\text{HO}_6$ (nicht etwa, wie man anzunehmen geneigt ist, in $\text{H} + \text{C}_2\text{NaO}_6$), worauf Na sich unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, während das andere Product in $2\text{CO}_2 + \text{HO} + \text{O}$ zerfällt und zu Entwicklung von Kohlensäure und Sauerstoff Veranlassung giebt. — Die calorimetrische Untersuchung der thermischen Vorgänge gab für das neutrale Carbonat 6772 cal, während die theoretische Verbindungswärme = 6620 ist. Das Dicarbonat calorimetrisch 10445 cal, theoretisch 12589.

Gladstone und A. Tribe (3) haben beobachtet, daß wenn Platten von Kupfer und Platin in eine *Kupferchloridlösung* getaucht und metallisch verbunden werden, auf der Platinplatte Kupferchlorür abgelagert wird, während die Kupferplatte angegriffen wird und ein galvanischer Strom durch die Flüssigkeit von der Platte höherer Spannung zu der niedrigeren Spannung geht. Schwache äußere Ströme rufen zwischen Platinelektroden eine ähnliche Elektrolyse von CuCl_2 in CuCl und Cl hervor. Combinationen von Zink oder Magnesium mit Platin zersetzen

(1) Compt. rend. 78, 1678. — (2) Jahresber. f. 1871, 188, 189. —

(3) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 58; Instit. 1874, 352.

chlorid noch energischer, mit Ausscheidung von etwas Kupfer neben dem Chlortür auf der negativen Platte. Hielten sich Quecksilber mit Gold gegen Quecksilber bei Quecksilberchlortür an der Goldplatte niedergefalle.

mons (1) hat, um die *Elektrolyse von Oelen und leitenden Flüssigkeiten* zu ermöglichen, dieselben in Lösungen in Alkohol oder Aether vermischt, z. B. Irid in Alkohol oder Liquor ferri perchlor. fort. mit stützt. Selbst Schwefelkohlenstoff kann durch solche zum Leiter werden. Die chemischen Zersetzungen, die an Oelen beobachtet worden sind, wurden zu studirt, als daß eine Mittheilung hier am Platze

is (2) hat beobachtet, daß durch eine *Eiweißschicht* die Erscheinungen wie durch eine Membran oder erspalt stattfinden können. Wenn der Bügel eines bogenen Rohrs mit Eiweiß gefüllt und in beiden Enden verschiedene Salzlösungen vorsichtig aufgefüllt werden, wirken sie nach einiger Zeit durch Diffusion auf einander. Aus Kupfervitriol und oxals. Kali bilden sich hübsche oxals. Kupferoxyd - Kali. Aus schwefels. Natron und salpeters. Kalk andererseits bilden sich körnige Massen von schwefels. Natron und Kalk. Phosphors. Na. eine Eiweißschicht von salpeters. Kalk oder auch von salpeters. Kalk getrennt, giebt phosphors. Kalk auf der Seite des Natrons. Während weder das Chlorcalcium noch das Natron für sich allein das Eiweiß gerinnen machen, giebt obigem Versuche an der Stelle der doppelten Zersetzungsstelle Gerinnsel ähnlich wie eine Reihe von Membranen. Eisenchlorid auf die eine, rothes Blutlaugensalz auf die andere Seite des Eiweißes, so bemerkt man nach 2 bis

J. Trans. [8] 5, 325; Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. pt. rend. 30, 648.

3 Tagen auf der Berührungsschicht ein starkes blaues Band, welches die Verwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlortür beweist. — Die Wichtigkeit dieser Thatsachen für die Physiologie liegt auf der Hand.

Becquerel (d. ä.) (1) kommt auf's Neue auf die *elektrocapillaren Vorgänge in porösen Scheidewänden* zurück (2), wodurch gewisse krystallisirte Verbindungen gebildet werden, die natürlich vorkommenden oft äusserst ähnlich sind. Wenn eine gesättigte Fluorammoniumlösung durch ein Pergamentpapier oder ein Collodiumhäutchen von einer gleichfalls gesättigten Chlorcalciumlösung getrennt ist, so überzieht sich die Scheidewand auf der Seite der letzteren Lösung mit Fluorcalciumkryställchen mit abgerundeten Kanten, die die Eigenschaften des Hydrophans haben. — Trennt man durch die Collodiumwand salpeters. Kupferoxyd von Thonerdekalilösung, so entsteht auf der Seite des ersteren Thonerdekupfer in blauen Krystallen, gemischt mit solchen von Kupferoxydhydrat. Die Grundform scheinen quadratische Säulen zu sein. Ersetzt man die Thonerde durch Kieselsäure, so erhält man $\text{CuOSiO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, eine Substanz, die sich als Berggrün oder Kupfergrün amorph in der Natur findet. Die künstlich erhaltenen Krystalle scheinen ein schiefes Prisma zu bilden und besitzen die doppelte Strahlenbrechung; sie sind mit solchen von blauem Kupferoxydhydrat gemengt. Man kann ebenso die Silicate von Zink, Eisen, Blei u. s. w. erhalten. Aehnlich wurde künstlicher Spinell (Thonerde-Magnesia) dargestellt.

Nach Becquerel (3) sind die *chemischen Wirkungen zwischen zwei durch eine capillare Scheidewand getrennten Flüssigkeiten* wesentlich bedingt durch die Grösse der capillaren elektromotorischen Kraft. Ist diese groß, so werden Metalle aus ihren Lösungen reducirt; ist sie klein, so entstehen Oxyde oder andere Producte, wie in den vorher besprochenen Fällen. Bringt

(1) Compt. rend. 78, 1081. — (2) Jahresber. f. 1872, 112. — (3) Compt. rend. 79, 82.

man eine Metalllösung in das gesprungene Rohr und taucht dieses in Schwefelkaliumlösung, so zeigt sich bald ein Spalt und auf der angrenzenden Wand reducirtes Metall. Bei Eintauchen in Aetzkalklösung werden wegen der bedeutend kleineren elektromotorischen Kraft nur Gold- und Silberlösungen, und diese höchst langsam, reducirt. Dasselbe erreicht man bei Papier- oder Collodiumscheidewänden, die vorzugsweise zur Hervorbringung von Oxyden geeignet sind. Diese erhält man aus metallischen oder Salzlösungen, wenn sie in capillare Berührung mit kiesels. Alkalien oder deren Thonerdeverbindungen gebracht werden. In einzelnen seltenen Fällen werden Kieselsäure und Thonerde durch den Strom übergeführt und geben dann Metallsilicate und Thonerdeverbindungen. Aus den salpeters. Lösungen wurden mittelst Thonerde-Kali die krystallisirten Oxyde von Kupfer, Blei, Zink, Kobalt und Nickel erhalten. Durch Reaction von kiesels. Kali auf essigs. Kalk erhält man Klümpchen mikroskopischer doppeltbrechender Kryställchen von kiesels. Kalk. Aus Chloraluminium, in Thonerde-Kali eingesetzt, wird eine Kruste von doppeltbrechenden Körnchen von Thonerde abgesetzt. — Thonerde-Magnesium entsteht aus Chlormagnesium in Thonerde-Kali. Salpeters. Eisenoxyd in Silicat oder Aluminat von Kali eingesetzt giebt Eisenoxydhydrat in durchsichtigen, rothen, doppeltbrechenden Lamellen. Salpeters. Manganoxyd giebt bei derselben Behandlung krystallinische doppeltbrechende Lamellen von Manganoxydulhydrat, welches sich bald in Hyperoxyd verwandelt. Auch kiesels. Thonerde läßt sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf kiesels. Kali darstellen. Aus saurem chroms. Kali und Kali-Plombit erhält man chroms. Bleioxyd in orangegelben doppeltbrechenden Nadelchen, dessen Analyse dem Melanochroit entspricht. Auch die oben besprochene Bildung von Fluorcalcium gehört hierher.

In einer weiteren Mittheilung legt Becquerel (1) die elektrochemischen Wirkungen dar, die man bei *Verstärkung des Elektro-*

(1) Compt. rend. 79, 1281.

capillarstroms durch den gleichgerichteten Strom einer Kette von 8 Daniell'schen Elementen erlangt. Befindet sich außerhalb des Elektrocapillarrohrs eine Schwefelalkalilösung, so ergiebt Chromchlorürlösung einen krystallinischen Niederschlag von wasserhaltigem Chromoxydoxydul. Eisenchlorid an der Stelle des Chlorchroms giebt ein wasserhaltiges Anderthalbfach-Schwefeleisen. Wismuthchlorür giebt Schwefelwismuth-Niederschlag. Essigs. Bleioxyd gab glänzendes metallisches Blei. Salpeters. Kupferoxyd gab glänzendes Metall auf der negativen und krystallinisches Schwefelkupfer auf der positiven Seite. Salpeters. Silber lieferte einen Schwefelsilber-Niederschlag, während Zinkchlorür und Goldchlorür gar keine Einwirkung erfuhren.

Eine fernere Arbeit desselben Autors (1) beschäftigt sich wieder (2) mit den elektrocapillaren Vorgängen in den Organismen. Es wurde festgestellt, daß das arterielle Blut negativ gegen das venöse ist, daß beide Blutarten sich indessen stark positiv gegen Wasser, sowie gegen die übrigen thierischen Flüssigkeiten und gegen die Getränke verhalten. — Das Innere von Früchten verhält sich gegen Wasser in allen Fällen positiv.

Th. W. Engelmann (3) hat den Einfluß von porösen Scheidewänden auf die *elektrische Osmose*, d. h. die Durchführung von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom untersucht. Außer dem schon von Wiedemann (4) gefundenen Gesetze der Abhängigkeit von der Stromstärke und dem elektrischen Leitungsvermögen der Flüssigkeit, fand Er noch folgende Resultate. Die Durchlässigkeit hängt sehr von der Natur der Scheidewand ab. Bezeichnet man die in der Einheit der Zeit durch eine Membran unter dem Einflusse eines Stroms von der Intensität = 1 durchgegangene Flüssigkeitsmenge als *Permeabilitätsconstante* des porösen Mediums, so ist diese für pflanzliche und thierische Membranen, die sich mit Flüssigkeit vollsaugen, weit kleiner als für Thonplatten. Sie sind auch unter sich sehr verschieden

(1) Compt. rend. 79, 1284. — (2) Jahresber. f. 1870, 143. — (3) Arch. néerl. 9, 332. — (4) Jahresber. f. 1852, 266; f. 1856, 235.

und mit der Zeit veränderlich. Weiche, wasserhaltige Gewebe haben im Allgemeinen eine grössere Permeabilitätsconstante, als feste, trockene. — Der Zweck der Untersuchung war vorzugsweise ein physiologischer.

Becquerel (d. ä.) (1) hat in einer Fortsetzung (2) Seiner Arbeit über die *Rolle des Wassers bei chemischen Verbindungen* gezeigt, wie man die elektromotorische Kraft zweier Salzlösungen oder einer Säurelösung und einer Alkalilösung unabhängig von der Hydratbildung, deren jedesmaliges Eintreten Er früher nachgewiesen, messen kann. Das Mittel dazu bieten Wasserelektroden, d. h. mit destillirtem Wasser gefüllte und je einen depolarisirten Platin- oder Goldstreifen enthaltende gesprungene Glasröhren. Werden solche in die ebenfalls durch einen Capillarspalt getrennten beiden Lösungen gebracht, so heben sich die in diesem Spalt nach beiden Seiten hin stattfindenden Hydratwirkungen gegen die in den beiden Elektrodenpalten stattfindenden auf und man erhält die gewünschte reine Wirkung zwischen den beiden Lösungen. Bestimmt man die elektromotorische Kraft von $K_2O, 6 H_2O$ gegen Schwefelsäurehydrat mit 1, 2, 6, 12, 24, 48 und 96 Aeq. Wasser, so zeigt sich, daß dieselbe bis zu $6H_2O$ zunimmt und dann fortwährend, aber immer langsamer abnimmt. Einige Differenzbestimmungen, mit directen verglichen, gaben ziemlich gute Uebereinstimmung.

In einer ferneren Arbeit (3) theilt Becquerel Mittelzahlen für die auf dem angegebenen Wege bestimmten elektromotorischen Kräfte mit, welche der Reaction des wasserfreien Kali's auf wasserfreie Schwefelsäure und auf wasserfreie Salpetersäure entsprechen. Er findet die erste = 0.32, die zweite = 0.88 von der elektromotorischen Kraft des Elements mit Cadmiumsulfat und schließt, daß beide Säuren, wenn sie sich mit Kali verbinden, ebenso wie dieses 6 Aeq. Wasser enthalten.

(1) Compt. rend. 78, 89. — (2) Jahresber. f. 1873, 123. — (3) Compt. rend. 88, 1169.

H. Herwig (1) veröffentlicht einen Versuch, das *Wesen des galvanischen Leitungswiderstandes* aus den der dynamischen Molekulartheorie entsprechenden Bewegungen der mit Elektrizitätssphären umgeben gedachten Moleküle zu erklären.

R. Benoit (2) hat die *Leitungsfähigkeit vieler Metalle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur* innerhalb der Grenzen von 0° bis 860° (Schmelzpunkt des Cadmiums) untersucht. Außer einer Reihe neuer Werthe für die Leitungsvermögen von 20 Metallen und Legirungen, die übrigens mit den besten früherer Beobachter gut übereinstimmen, ergab sich, daß bei allen Metallen der Widerstand mit der Temperatur wächst; bei Zinn, Blei, Zink wurde dieses Verhalten bis zu ihrem Schmelzpunkt constatirt. Am stärksten wächst der Widerstand bei Stahl und Eisen. Bei Letzterem verdoppelt er sich bei 180° , vervierfacht sich bei 430° und ist bei 860° ungefähr 9mal so groß als bei 0° . Bei allen übrigen Metallen nimmt die Leitungsfähigkeit um so rascher ab, je niedriger ihr Schmelzpunkt ist. Während Platin und Palladium ihren Widerstand erst bei 450° , bez. 400° verdoppeln, geschieht dies bei Blei, Zink, Cadmium, Thallium, Zinn schon zwischen 230° und 200° . In Legirungen ist die Zunahme immer geringer als in den constituirenden Metallen.

H. Herwig (3) weist nach, daß längeres *Durchleiten eines Stromes durch Eisen- oder Stahlstäbe* deren Widerstand etwas (bis zu 0.001) vermehrt, und zwar in ersteren stärker als in letzteren. Daß diese Wirkung von der Richtung der Molekularmagnete in diesen Metallen herrührt, folgt aus den Extraströmen, die bei Stromschliessung und Unterbrechung in ihnen beobachtet werden können.

Auch J. Trowbridge (4) beobachtete eine *Molekularveränderung in Eisen- und Stahlstäben durch durchgeleitete Ströme*.

Der Earl of Rosse (5) hat gezeigt, daß die von Sale (6) und von Willoughby Smith (6) beobachtete *Veränderung*

(1) Pogg. Ann. 153, 411. — (2) N. Arch. ph. nat. 51, 284, Auss. aus einer Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris. — (3) Pogg. Ann. 153, 115. — (4) Sill. Am. J. [3] 9, 18. — (5) Phil. Mag. [4] 47, 161. — (6) Jahresber. f. 1873, 130.

des Leitungswiderstandes des Selens durch Licht doch wohl nicht der strahlenden Wärme zugeschrieben werden kann, daß ferner diese Wirkung nicht nach dem Verhältnisse des reciproken Quadrats der Entfernung der Lichtquelle, sondern viel näher proportional der reciproken ersten Potenz abnimmt und daß endlich bei feuchter Atmosphäre die Einwirkung viel schwächer ist und bei längerer Exposition oft etwas abnimmt.

W. Beetz (1) hat die *Leitungsfähigkeit dreier Glassorten für Elektrizität* von Neuem (2) unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wie S. 74 schon berichtet wurde.

Th. du Moncel (3) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit verschiedener Hölzer* untersucht und gefunden, daß dieselbe fast ausschließlich durch deren Wassergehalt bedingt ist und daher dem Stande des Hygrometers bei harten Hölzern träger, bei weichen weniger träg folgt und in jedem einzelnen Falle dem Ohm'schen Gesetze annähernd gehorcht. Die Versuche sind jedoch häufigen Unregelmäßigkeiten ausgesetzt. Durch Trocknen und Tränken mit Paraffin kann man die meisten Hölzer fast völlig isolirend und von der Luftfeuchtigkeit unabhängig machen. Auch Mineralien (4), namentlich Bausteine, sind je nach ihrer Porosität in ihrer Leitungsfähigkeit stark von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst und Gewebe (5) desgleichen. Bei trockener Luft sind Wollentstoffe schlechtere Leiter als Seide, und unter den Seidengeweben zeichnen sich die schwarzen, namentlich die ordinäreren, in Folge gewisser Appreturstoffe durch enorm hohe Leitungsfähigkeit aus.

F. Braun (6) hat das *elektrische Leistungsvermögen geschmolzener Salze* in der Nähe ihres Schmelzpunktes bestimmt. Setzt man das Leistungsvermögen des Quecksilbers bei $0^{\circ} = 100$ Millionen, bei welcher Einheit die bestleitende Schwefelsäure die Zahl 7700 bekommt, so fanden sich der Größe nach geordnet

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 23. — (2) Jahresber. f. 1854, 251. —

(3) Compt. rend. 79, 41, 110, 154, 296, 356, 591; Dingl. pol. J. 214, 81. —

(4) Compt. rend. 79, 753. — (5) Compt. rend. 79, 945. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 958, Auss. aus Pogg. Ann. 154, 161.

die Leitungsvermögen : von $\text{PbCl}_2 = 32200$; $\text{NaNO}_3 = 11475$; $\text{AgNO}_3 = 8688$ (dasselbe eben erstarrt $= 4120$); $\text{NaCl} = 8660$; $\text{KNO}_3 = 6500$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3680$; $\text{SrCl}_2 = 2260$; $\text{K}_2\text{CO}_3 = 2150$; $\text{ZnCl}_2 = 85.9$ (dasselbe eben erstarrt $= 8.68$). Zwischen den Leitungsfähigkeiten der geschmolzenen Salze und derjenigen ihrer wässerigen Lösungen zeigt sich kein durchgehender Parallelismus. Erstere sind von derselben Größenordnung, doch meist erheblich grösser als letztere, wovon nur ZnCl_2 eine auffallende Ausnahme bildet. Ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit anderen physikalischen Eigenschaften ist nicht zu erkennen.

Derselbe (1) hat bei einer grossen Anzahl natürlicher und künstlicher *Schwefelmetalle* in gut ausgebildeten Krystallen und derben Stücken gefunden, daß der *Widerstand derselben* verschieden war mit der Richtung, der Intensität und Dauer des Stroms, mit Abweichungen bis zu 30 Proc. des ganzen Werthes. Eine allseitig genügende Erklärung hierfür wagt der Verfasser noch nicht aufzustellen.

O. Grottrian (2) hat die Methode der alternirenden Ströme benutzt, um die *galvanische Leitungsfähigkeit von Schwefelsäure und Salzsäure* bei verschiedener Temperatur und Concentration zu bestimmen. Bezüglich der Abhängigkeit von beiden Factoren sind Tabellen gegeben und gezeigt, daß das Leitungsvermögen der Schwefelsäure (H_2SO_4) in dem Temperaturintervall von 0° bis 70° und in wässerigen Lösungen von 5 Proc. bis 100 Proc. Gehalt sehr gut durch eine parabolische Formel mit 3 Constanten, die selbst wieder in derselben Weise von dem Procentgehalt abhängen, dargestellt werden können. — Bei Salzsäure im spec. Gew. von 1.03 bis 1.06 und 0° bis 33° Temperaturdifferenz genügen schon lineare Formeln. Die Zahlenresultate stimmen mit den von Kohlrausch und Nippoldt erhaltenen (3) bis auf höchstens 1 Proc. überein. Bei jeder Temperatur tritt

(1) Pogg. Ann. **153**, 556. — (2) Pogg. Ann. **151**, 378. — (3) Jahrbuch. f. 1869, 156.

ein Maximum der Leitungsfähigkeit bei einem ganz bestimmten Procentgehalt ein, der bei der Schwefelsäure mit steigender Temperatur grösser wird, nämlich von 0° bis 70° von 30.2 Proc. auf 35.4 hinaufsteigt. Salzsäure hat eine geringere Verschiebung im umgekehrten Sinne.

Nach anschließenden Untersuchungen von F. Kohlrausch und O. Grotrian (1) verhält sich *Salpetersäure* bezüglich der Temperatur ähnlich wie Schwefelsäure und hat bezüglich des Salzgehaltes auch ein Maximum des Leitungsvermögens bei 0° für 29.0 Proc., bei 40° für 30.2 Proc. Die Abhängigkeit der Temperaturcoefficienten vom Salzgehalt lässt sich indessen hier nicht durch eine parabolische Formel darstellen. Das *Leitungsvermögen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden* in wässrigen Lösungen wächst mit der Temperatur nahezu gleichförmig und zwar sind die Temperaturcoefficienten für alle Chloride in verdünnter Lösung nahezu gleich groß und nehmen bei steigendem Salzgehalt zuerst alle ab, welchen Verlauf diejenigen des KCl, NH_4Cl und BaCl_2 bis zu den größten Concentrationen beibehalten, während diejenigen des NaCl, CaCl_2 und MgCl_2 ein Minimum zwischen 10 und 20 Proc. haben und dann wieder steigen. Zwischen den Chloriden der Alkalien und der alkalischen Erden besteht keine durchgehende Verschiedenheit. Nur wenn man von jedem Salz die absolut bestleitende Lösung (bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 18°) herstellt, ordnen sie sich bezüglich der Leitungsfähigkeit in der folgenden Reihe: NH_4Cl , KCl, NaCl, (LiCl), CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 . Ein Maximum des Leitungsvermögens unterhalb des Sättigungspunktes haben CaCl_2 , MgCl_2 und wahrscheinlich LiCl, bei den übrigen wächst das Leitungsvermögen mit der Concentration fortwährend, aber in verschiedenem Grade, bei KCl fast genau proportional. Am schlechtesten leitet BaCl_2 , am besten NH_4Cl , welches in 25procentiger Lösung halb so gut wie die bestleitende Säure leitet

(1) Nachr. d. königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1874, 406; Pogg. Ann. 154, 1, 315; im Ausz. Dingl. pol. J. 214, 337.

und bei 100° gesättigt wahrscheinlich deren Leitungsvermögen erreichen würde. — Bei abnehmender Concentration nähert sich das Verhältniß des Leitungsvermögens zum Salzgehalt einer Grenze, dem sogen. specifischen Leitungsvermögen des Körpers in wässriger Lösung. Dieser Grenzwert ist bei den untersuchten Chloriden nahezu umgekehrt proportional dem chemischen Aequivalentgewicht des wasserfreien Salzes und noch angenäherter proportional dem specifischen Volum des wasserfreien Salzes.

W. Hittorf (1) hat frühere Untersuchungen (2) über die *Elektricitätsleitung der Gase* wieder aufgenommen und namentlich die sogenannte positive Unipolarität der Flammengase verfolgt, die als ein Uebergangswiderstand an der Kathode aufgefaßt werden kann und sich auch bei dem gutleitenden Kaliumdampf in geringerem Grad findet. Der Uebergang des Funkens zwischen den Polen einer Kette wird durch Umgebung der Kathode mit Kaliumdampf außerordentlich gefördert.

H. Herwig (3) fand das *Leitungsvermögen des Quecksilberdampfes* von ähnlichem Charakter. Dieser verhält sich nicht wie ein metallischer Leiter, sondern etwa wie ein Voltabogen und auch bei ihm macht sich ein Uebergangswiderstand, sowie ein verschiedenes Verhalten des positiven und negativen Poles bemerkbar. Dem Quecksilberdampf von 400° in einer Röhre von 4 mm Durchmesser zwischen flüssigen Quecksilbersäulen als Elektroden kann ungefähr ein Widerstand von 50,000 Siemens'schen Quecksilbereinheiten zugeschrieben werden.

D. Boboulieff (4) hat die *Zerstreuung der Elektrizität in Gasen* untersucht und durch Anwendung der dynamischen Gastheorie gefolgert, daß 1) der Verlust nach dem Coulomb'schen Gesetz stattfinden muß, was auch Warburg (5) experimentell bestätigt fand; 2) daß der Zerstreuungscoëfficient umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der absoluten

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 480. — (2) Jahresber. f. 1869, 158. — (3) Pogg. Ann. 151, 350. — (4) Sill. Am. J. [3] 7, 118 aus dem Journ. d. russ. chem. u. phys. Gesellschaft. — (5) Jahresber. f. 1872, 106.

Temperatur; 3) direct proportional dem Druck des Gases sein muß und daß er 4) von der Natur des Gases abhängt. — Das zweite Gesetz ist dem allgemeinen Sinne nach in Uebereinstimmung mit einem älteren Resultat Matteucci's (1), wonach in trockener Luft die Zerstreuung mit steigender Temperatur wächst. Die Gesetze 3) und 4) hat Boboulieff selbst durch Versuche bestätigt gefunden. Der reciproke Werth des Zerstreuungscoefficienten der Luft nahm von 760 mm Druck bis 30 bis 50 mm Druck von 210 auf 1700 zu und verhielt sich bei Luft und Wasserstoff (unter 760 mm) wie 210 zu 878. Diese Veränderlichkeit ist bedeutend gröfser, als sie Warburg gefunden hatte.

J. W. Fewkes (2) hat durch einige Versuche gelehrt, daß die *elektricitätzerstreuende Kraft der Flammen* unabhängig von deren Natur und Gröfse, sowie von der Art der Ausströmungsöffnung (bei Gasflammen) ist; daß diese Kraft jedoch nur wirklichen Flammen, nicht aber unentzündeten Gasströmen zukommt.

A. Boillot (3) hat bei der Fortsetzung Seiner Versuche über die *Wirkung des diëlektrischen Zustandes* (4) gefunden, daß der Uebergang der Elektrizität mit demselben Erfolg auch durch gröfsere Zwischenräume (von 3 bis 4 mm) zwischen den mit Graphitpulver gefüllten Röhren stattfindet.

L. Boltzmann (5) hat an Seinen Beobachtungen zur Bestimmung der *Diëlektritätsconstante* schlechtleitender Körper (6) Verbesserungen angebracht. Folgende kleine Tabelle enthält die Werthe von E , d. h. der Gröfse, welche angiebt, wie vielmal schwächer eine diëlektrische Kugel im homogenen Felde (d. h.

(1) Jahresber. f. 1849, 189, woselbst aber gerade dieses Resultat keine Erwähnung gefunden hat. — (2) Sill. Am. J. [3] 9, 207. — (3) Compt. rend. 79, 636. — (4) Jahresber. f. 1873, 119. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 79, 307; im Auss. Pogg. Ann. 153, 525. — (6) Jahresber. f. 1873, 117, (4). — Die früheren Abhandlungen Boltzmann's über diesen Gegenstand finden sich Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 66, 256; 67, 17; 68, 81; Pogg. Ann. 151, 482 u. 531.

in einem Raum, wo das Potential der wirkenden elektrischen Kräfte einen constanten Werth hat) angezogen wird, als eine gleichgrosse eines vollkommenen Leiters; die eigentliche Diëlektritätsconstante D steht mit E in der Beziehung :

$$E = \frac{D + 2}{D - 1}.$$

Die Columne I. enthält die aus Beobachtung der diëlektrischen Fernwirkung abgeleiteten Werthe, II. die aus Condensatorversuchen erhaltenen und III. die aus Maxwell's elektromagnetischer Lichttheorie (1) folgenden. Nach dieser muß nämlich D direct gleich dem Quadrat des Brechungscoëfficienten des betreffenden Körpers sein.

	I.	II.	III.
Schwefel	8.90	8.84	4.06
Paraffin	2.82	2.82	2.83
Colophonium	2.48	2.55	2.88
Hartgummi	8.48	8.15	—

N. Schiller (2) dagegen fand folgende Werthe, wobei die Methode I. etwas modificirt war :

	I.	II.	III.
Hartgummi	2.21	2.76	—
Reines Kautschuk	2.12	2.84	2.25
Vulcanisirtes Kautschuk	2.69	2.94	—
Paraffin (schnell abgekühlt, fast durchsichtig)	1.68	1.92	—
Paraffin (langsam gekühlt, milchweiß)	1.85	2.47	2.19-2.34
Halbweißes Glas, erstes Stück	2.96	} 4.12	—
„ „ zweites Stück	3.66		
Weißes Spiegelglas	5.88	6.84	—
Colophonium	—	—	2.87
Stearin	—	—	2.87
Schwefel	—	—	4.27.

Die Zahlen der Columne III. beruhen hier auf eigenen Bestimmungen des Brechungsquotienten.

In anisotropen Medien muß die Diëlektritätsconstante nach verschiedenen Richtungen hin einen verschiedenen Werth besitzen.

(1) Phil. Trans. 155 (1865), 459; Treatise on electricity and magnetism, 2, 386. — (2) Pogg. Ann. 153, 535.

smann (1) hat an Schwefelkrystallen ihren Werth in Hauptaxenrichtungen untersucht und sie mit den Quarz Hauptbrechungsquotienten verglichen. Er fand :

	D_1	D_2	D_3
aus dem Versuch	4.773	3.970	3.811
der Lichttheorie	4.596	3.886	3.591.

Dr. Boltzmann's Leitung haben Romich und Fajfer festgestellt, daß die *Oberflächenbeschaffenheit dielektrischer Körper* keinen Einfluß auf die dielektrische Fernwirkung während Romich und Nowak (3) die *dielektrische Leitung* untersucht haben. Diese Eigenschaft, welche die elektrische Absorption genannt hat, besteht darin, manchen Körpern die dielektrische Polarisation mit der Einwirkung der constanten elektrisirenden Kräfte anzunimmt. Sie fanden, daß eine aus einem Schwefelgeschliffene Kugel keine Nachwirkung zeigte, Kugeln aus Glas und Fluspath zeigten sehr merkliche Nachwirkung weniger ist sie bei Kalkspath constatirt. Eine Gelenkugel zeigte 24 Stunden nach dem Guß erhebliche Nachwirkung, an späteren Tagen verhielt sie sich wie ein guter Leiter. Eine aus Schwefel vermischt mit gut leitendem Graphitgossene Kugel zeigte starke Nachwirkung.

Boltzmann (4) hat auch die *Dielektricitätsconstanten* bestimmt und folgende vergleichende Tabelle für die Wurzel aus dieser GröÙe D (für 760 mm Barometerdruck) die von Dulong beobachteten Brechungsquotienten stellt :

	\sqrt{D}	n
Luft	1.000295	1.000294
Kohlensäure	1.000473	1.000449
Wasserstoff	1.000132	1.000138
Kohlenoxyd	1.000345	1.000340
Stickoxydul	1.000497	1.000508
Öelbildendes Gas	1.000656	1.000678
Sumpfgas	1.000472	1.000443.

an. Acad. Ber. (2. Abth.) 30, 242. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 30, 380. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 30, 795.

J. Stefan (1) hat eine Abhandlung über die *Gesetze* der magnetischen und elektrischen Kräfte *in magnetischen und dielektrischen Medien* und ihre Beziehung zur Theorie des Lichts veröffentlicht.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. L. Holz (2) hat durch *Auflösungsversuche an Stahlmagneten* gefunden, 1) daß die GröÙe des magnetischen Momentes eines Stahlstabs von der Structur des Eisens und der damit verbundenen Structur des Kohleneisens abhängig ist, 2) daß dieses Moment (bezogen auf die Gewichtseinheit 1 mg) durch Wegnahme von magnetisirtem Eisen fällt, durch Wegnahme von magnetisirtem Kohleneisen aber steigt. 3) Die beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohleneisentheilchen sind magnetisierbar und werden permanent magnetisch. Von 4 untersuchten *Graphitstücken* zeigte sich das eisenhaltigste, angeblich von Baireuth, zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets diamagnetisch, die 3 übrigen magnetisch; 2 Stäbchen aus einem Stück von dem angegebenen Fundort Kronberg (England) erhielten permanenten Magnetismus. — *Tannenholzkohle*, *Weißbuchenholzkohle* und *Rufs* erwiesen sich als diamagnetisch.

W. Beetz (3) ruft gegen v. Jacobi's Untersuchung (4) *elektrolytisch dargestellter Magnete* Seine eigene frühere Arbeit hierüber (5) ins Gedächtniß und ergänzt sie durch neuere von Ihm gefundene Resultate, die Er folgendermaßen zusammengestellt hat: Das aus salmiakhaltiger Eisenlösung niedergeschlagene Eisen ist in ganz hervorragendem Maße des permanenten Magnetismus fähig, das aus den anderen Lösungen nur in geringerem Grade. Entsteht der Niederschlag unter der Einwir-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 589. — (2) Pogg. Ann. 151, 69. — (3) Pogg. Ann. 153, 484, aus den Sitzungsber. d. bayr. Academie. — (4) Jahresber. f. 1872, 127. — (5) Pogg. Ann. 111, 107.

kung eines starken Magnetismus (und unter Vermeidung schädlich wirkender Nebenumstände, wie sie in v. Jacobi's Versuchsanordnung stattfanden), so bilden sich aus der salmiakhaltigen Lösung starke Magnete von gleichmässiger Structur, während aus salmiakfreier Lösung Magnete gebildet werden, deren Structur unregelmässigkeiten¹ Folgepunkte hervorrufen und dadurch den von vornherein schon schwächeren Magnetismus des Niederschlags noch schwächer erscheinen lassen. Ein nicht unbedeutender Grad von Coërcitivkraft ist aber dem galvanischen Eisen unter keinen Umständen abzusprechen, es sei denn, daß es durch Glühen oder dergleichen Processe in seiner Structur verändert worden ist.

W. F. Barret (1) hat die *molekularen Veränderungen bei der Magnetisirung von Eisen, Nickel und Kobalt* untersucht, die beim Eisen schon grossentheils bekannt waren. Es zeigte sich, daß auch Nickel und Kobalt nach dem Schliessen des magnetisirenden Stroms einen Ton von sich gaben, der beim Kobalt am kräftigsten war, sogar metallischer klang als bei einem entsprechenden Eisenstab. Eisen- und Kobaltstäbe scheinen durch Magnetisirung etwas verlängert zu werden, Nickelstäbe nicht. Da jedoch das Kobalt etwas eisenhaltig war, so ist dieß Resultat nicht zuverlässig. — Durch bedeutende Temperaturerhöhung verliert, wie Faraday schon gezeigt hat, Eisen seinen Magnetismus, um ihn beim Fallen der Temperatur auf einen gewissen Punkt rasch wiederzugewinnen. Barret fand, daß um diesen Temperaturpunkt herum eine innere Aenderung in einem Eisendraht vor sich geht. Es findet eine plötzliche Ausdehnung statt, seine thermoelektrische Stellung wird verändert, ein Ton wird hörbar und ein plötzliches Wiederaufglühen findet statt, ehe er ganz aufhört zu glühen. Auch das thermische und elektrische Leitungsvermögen scheinen sich zu verändern. — Derselbe erwähnt auch eine neue Darstellungsweise eines sehr harten zähen Eisens

(1) Phil. Mag. [4] 43, 51.

durch Einwirkung eines starken Elektromagnets auf das schmelzende Metall.

Bezüglich der von G. Wiedemann vorgeschlagenen Benutzung des verschiedenen *magnetischen Verhaltens von Eisensalzen zur Erkennung der Constitution der Lösungen* siehe diesen Ber. S. 100.

Optisch-chemische Untersuchungen.

V. Wartha (1) macht vorläufige Mittheilung über die Herstellung leicht und sicher wieder erhaltbarer *constanter Normalflammen* für photometrische Zwecke. Der Apparat besteht aus einer mit Aether gefüllten, mit kochendem Wasser umgebenen Natterer'schen Flasche, aus welcher durch eine regulirbare Capillaröffnung der Aetherdampf in den Brenner diffundirt.

J. L. Soret (2) fand die Ansicht Hirn's (3), wonach die glühenden, das *Leuchten der Flammen* verursachenden Kohlentheilchen durchsichtig würden, nicht bestätigt, sondern wies an rufsenden, wie an nicht rufsenden Flammen diffuses Reflexionsvermögen und Polarisation des auffallenden Sonnenlichts nach. Die von Ihm gefundenen Thatsachen sind in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von A. Lallemant (4) über die *Beleuchtung opaker Körper*. Während aber dieser in Uebereinstimmung mit früher (5) entwickelten Anschauungen die Erscheinungen der diffusen Reflexion und Beleuchtung auf Aetherwellen zurückführt, die von jedem Theilchen ausgehen, führt Soret (6) dieselben auf gewöhnliche Reflexion von unregelmäßig gestalteten und vertheilten festen Partikeln oder von Hohlräumen und Sprüngen zurück, die Er fast in allen untersuchten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 103. — (2) N. Arch. ph. nat. 50, 248; Compt. rend. 78, 1299. — (3) Jahresber. f. 1873, 124. — (4) Compt. rend. 78, 1272. — (5) Jahresber. f. 1871, 175; f. 1873, 157. — (6) Compt. rend. 79, 35.

durchsichtigen Körpern, die innerlich stark erleuchtet wurden, vorfand. Das unpolarisirte Licht, welches ein nur durch polarisirte Strahlen erleuchteter Körper ausgiebt, erklärt Er durch vervielfältigte innere Reflexionen, wogegen Lallemand in einer weiteren Arbeit (1) über die Gesetze der diffusen Reflexion indessen protestirt.

Joubert (2) hat festgestellt, daß die *Phosphorescenz des Phosphors* nur eine begleitende Erscheinung der Oxydation des Phosphordampfs ist, die bei völligem Ausschluss der Berührung mit Sauerstoff aufhört. Der Vorgang ist durch Temperatur und Druck beeinflusst und kann bei gegebener Temperatur nur zwischen bestimmten Druckgrenzen vor sich gehen. Die untere Grenze ist so niedrig, daß sie sich der Bestimmung entzieht. Die obere wächst ungefähr proportional der Temperaturänderung und es scheint, daß bei 14° die Phosphorescenz gänzlich aufhört. Mischt man den Sauerstoff mit einem indifferenten Gase, so wirkt dies nicht nur durch Verdünnung des Sauerstoffs, sondern beeinträchtigt die Phosphorescenz auch, wenn der Partialdruck des letzteren derselbe bleibt, und zwar je nach der Natur des Gases in verschiedenem Grade. Diese Eigenschaft des Phosphors kann zu seiner Auffindung in Vergiftungsfällen, namentlich aber auch zur Nachweisung sehr geringer Sauerstoffmengen verwerthet werden. Joubert selbst hat auf diese Art nachgewiesen, daß Silberoxyd und Quecksilberoxyd bei 100° in merklichem Grade zersetzt werden. Schwefel und Arsen phosphoresciren genau nach denselben Gesetzen. In Luft erscheint die Phosphorescenz des Schwefels bei etwa 200° , beim Arsen etwas später.

Terquem und Trannin (3) beschreiben eine neue Methode zur *Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten* und theilen einige Resultate zum Vergleich mit schon bekannten zu-

(1) Compt. rend. 79, 898. — (2) Compt. rend. 79, 1853. — (3) Compt. rend. 79, 1843.

verlässigen Angaben mit, die der Methode sehr zur Empfehlung gereichen.

Mascart (1) hat den *Einfluss der Compression auf das Brechungsverhältniß des Wassers* bestimmt. Setzt man den Compressionscoefficienten des Wassers von Grassi als richtig voraus, so folgt aus den Versuchen, daß das alte aus der Emissionstheorie des Lichts überkommene Gesetz, das specifische Brechungsvermögen der Körper $\frac{n^2 - 1}{d}$ sei für alle Dichteänderungen constant, durchaus unrichtig ist und daß die GröÙe $\frac{n - 1}{d}$ [die von Dale und Gladstone (2), sowie von Landolt (3) als spec. Brechungsvermögen bezeichnete GröÙe] sich einem constanten Werthe mehr nähert, aber immerhin nicht hinlänglich, um ein Gesetz zu begründen. — Die sehr feine Beobachtungsmethode erlaubte auch, die *Temperaturerniedrigung*, die durch *plötzliche Druckverminderung* entsteht, auf optischem Wege zu messen. Mit Zugrundelegung von Dale und Gladstone's Werth für die Abnahme des Brechungsindex des Wassers bei Temperaturerhöhung (4) ergab sich eine Temperaturerhöhung von 0.00110 für 1 atm Druckvermehrung, welcher Werth fast genau mit dem aus der mechanischen Wärmetheorie sich ergebenden zusammenfällt.

Mascart (5) hat sich auch mit dem *Brechungsverhältnisse der Gase* beschäftigt. Die GröÙe $n - 1$, die bei den Gasen an Stelle der brechenden Kraft in Betracht gezogen wird, nennt Er den Brechungsüberschuß (*excès de réfraction*). Dieselbe müÙte, wenn das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz streng richtig wäre, proportional dem Druck p sein. Statt dessen findet Mascart durch Seine Versuche, daß :

$$n - 1 = a(1 + bp)$$

(1) Compt. rend. 78, 801; Pogg. Ann. 153, 154. — (2) Jahresber. f. 1868, 98. — (3) Jahresber. f. 1864, 102. — (4) Jahresber. f. 1859, 440. — (5) Compt. rend. 78, 617; Pogg. Ann. 153, 149.

Nach Regnault's Tafeln lässt
sich näherungsweise durch die Formel

$$n = n_0 (1 + \alpha t)$$

Überschuss der Dichte direct proportional
ist, was aber, wie nachstehende
Tabelle zeigt, der Annäherung der Fall ist. —
Der Coefficient α aber veränderlicher Temperatur
 $(1 + \alpha t)$ umgekehrt proportional
ist der Dichte, aber ein für verschiedene Gase
konstant. Die Columnen der Tabelle enthält
den tausendfachen Brechungsüber-
schuss für die Temperatur 0° und

Brechung	Temperatur- einfluss	
$\frac{1}{n}$	β	1000 ($n_0 - 1$)
* -0.00067	0.00351	0.1888
+0.00072	0.00388	0.2923
0.00086	0.00331	0.2972
* 0.0088	0.00388	0.5084
0.00070	0.00367	0.2967
0.00089	0.00367	0.3000
0.0072	0.00401	0.4494
0.025	0.00471	0.5030
0.027	—	0.5202.

Mit derselben Methode die Dispersion
in der Zugrundelegung der Cauchy-
Formel der Brechungsindex :

$$n = \left(1 + \frac{B}{\lambda^2}\right)$$

bestimmt sich die Constante B :

bei atmosph. Luft	= 0.0058
„ Stickstoff	= 0.0069
„ Wasserstoff	= 0.0044
„ Stickstoffoxydul	= 0.0127
„ Kohlenoxyd	= 0.0075
„ Kohlensäure	= 0.0052
„ Cyangas	= 0.0100

Stickstoffoxydul und Cyan haben stärkere Dispersion als Wasser; die der atm. Luft ist etwa $\frac{3}{5}$ von der des Wassers und ihr Werth stimmt fast genau mit dem früher von Ketteler (1) gefundenen überein.

V. v. Lang (2) leitet aus sehr sorgfältigen Versuchen folgende Formel für die *Abhängigkeit des Brechungsverhältnisses der Luft von der Temperatur* ab :

$$n = n_0 - 0.000\,000\,905\,4 \cdot t + 0.000\,000\,002\,85\,t^2$$

worin n_0 nach Biot und Arago's Beobachtungen = 1.0002945 zu setzen wäre. Diese Coefficienten weichen von denen Mascart's erheblich ab.

A. Arzruni (3) hat die *optischen Constanten des Terpeninölhydrates* bestimmt. Das krystallographische Axenverhältniß der Krystalle ist : $a : b : c = 0.80722 : 1 : 0.47640$. Die Fläche $\infty P \infty$ ist die Ebene der optischen Axen, a die erste Mittellinie. Der Winkel der optischen Axen ist für Lithiumlicht = $77^\circ 37'$, Natriumlicht = $77^\circ 27'$, Thalliumlicht = $77^\circ 18'$, die Dispersion der optischen Axen also sehr gering.

G. Quincke (4) hat an 18 verschiedenen Metallen die *Haupteinfallswinkel und Hauptazimuthe* für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien bestimmt.

E. Wiedemann (5) hat die *elliptische Polarisation des Lichtes und ihre Beziehungen zu den Oberflächenfarben der Körper* untersucht. Für 2 Fuchsin Spiegel, einen von Anilinviolett

(1) Ketteler, über die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. —

(2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 451; Pogg. Ann. 153, 448. — (3) Pogg. Ann. 153, 282. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 386. — (5) Pogg. Ann. 151, 1.

und einen von Kupfer wurde für je 5 Spectralfarben das Gesetz der Abhängigkeit der Verzögerungsphase vom Einfallswinkel empirisch festgestellt. Auch bei dem von einer concentrirten Fuchsinlösung reflectirten Licht wurde starke elliptische Polarisation gefunden. Ferner wurden die von Haidinger zum ersten Male bemerkten (1) Farbenänderungen der Körper mit Oberflächenfarben bei ihrer Berührung mit Medien von verschiedener Brechbarkeit in ziemlichem Umfang untersucht, wobei sich eine ganz erstaunliche Verschiedenheit der Oberflächenfarbe je nach dem berührenden Medium ergab und bestätigt wurde, daß der sogenannte orientirte Flächenschiller (2) unabhängig von einer bestimmten Anordnung der Oberflächentheilchen ist. Unter den Beziehungen, die sich ergeben haben, ist besonders hervorzuheben, 1) daß die am stärksten (in Luft) reflectirten Farben auch die stärkste elliptische Polarisation zeigen und 2) daß der Haupteinfallswinkel (dessen Tangente das Brechungsverhältniß ist) den schnellsten Aenderungen für Wellenlängen, die nahezu Absorptionsstreifen entsprechen, unterworfen ist, was mit einem Satz von Kundt (3) übereinkommt. Die halbm metallischen Körper verhalten sich in Bezug auf den Gang der Verzögerungsphasen für solche Strahlen, die sie durchlassen, wie durchsichtige Körper, für die absorbirten wie Metalle.

Wiedemann (4) hat außerdem noch das *von übermangans. Kali reflectirte Licht*, in dessen Spectrum schon Stokes Streifen entdeckt hatte (5), näher untersucht. Die Resultate haben aber ausschließlich für die Optik Interesse.

A. Kundt (6) hat gefunden, daß *temporärer Dichroismus* durch Zug hervorgebracht werden kann an Kautschuk, Gutta-percha und in geringem Grad an Leim, der durch Glycerinzusatz dehnbar gemacht und durch gewisse Farbstoffe gefärbt ist.

(1) Jahresber. f. 1852, 162. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 194. — (3) Jahresber. f. 1871, 158. — (4) Pogg. Ann. 151, 625; Phil. Mag. [4] 49, 231; N. Arch. ph. nat. 49, 217. — (5) In der Jahresber. f. 1858, 156 ff. besprochenen Arbeit. — (6) Pogg. Ann. 151, 125; N. Arch. ph. nat. 49, 858.

S. C. Tisley (1) giebt eine namentlich für Taschenspektroskope zweckmäßige Construction eines verstellbaren Spaltes an.

J. G. Hofmann (2) hat das geradsichtige Prismensystem Seines *Spectroskops* verkürzt und dadurch ein größeres Gesichtsfeld gewonnen. — F. Kessler (3) berechnet Prismen für Emmann's (4) euthyoptrisches (zu deutsch geradsichtiges) Spectroskop. — J. L. Soret (5) beschreibt ein Spectroskop mit fluorescirendem Ocular zur Beobachtung ultravioletter Spectren, F. Zöllner (6) ein Ocularspectroskop für Sternbeobachtungen. — Th. Grubb (7) giebt Mittel und Wege an, um die Krümmung der Spectrallinien in größeren Spectralapparaten zu beseitigen, welchen Zweck H. G. Madan (8) auf andere Weise zu erreichen sucht.

F. Kingdon (9) schlägt zu spectralanalytischen Zwecken eine schlitzförmige Oeffnung für den *Bunsen'schen Brenner* vor, wodurch lebhaftere Spectra erzielt werden sollen.

B. Delachanal und A. Mermet (10) beschreiben unter dem Namen *Fulgurator* einen Apparat zur bequemen Untersuchung der Spectren von Metalllösungen.

Lecoq de Boisbaudran (11) hat ein für den praktischen Chemiker sehr brauchbares Werk über Spectra mit vielen gut ausgeführten Spectraltafeln veröffentlicht.

R. Thalén (12) hat eine ausführliche Arbeit über die *Spectren des Yttriums, Erbiums, Didyms und Lanthans* veröffentlicht.

(1) Rep. Br. Assoc. 1874, Not. and Abstr. 27. — (2) Compt. rend. 79, 581. — (3) Pogg. Ann. 151, 507. — (4) Jahresber. f. 1872, 146. — (5) N. Arch. ph. nat. 49, 338; Pogg. Ann. 153, 167; Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 407. — (6) Ber. d. K. sächs. Ges. d. Wiss. März 1874; Pogg. Ann. 153, 508; Phil. Mag. [4] 49, 156. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 33, 308; Chem. News 39, 222. — (8) Phil. Mag. [4] 49, 116. — (9) Chem. News 39, 259. — (10) Compt. rend. 79, 800; Ann. chim. phys. [5] 3, 485; Pogg. Ann. 155, 474. — (11) Spectres lumineux. Spectres prismatiques et en longueurs d'ondes, destinés aux recherches de chimie minérale. Paris, Gauthier-Villars 1874; angezeigt N. Arch. ph. nat. 51, 76. — (12) Bull. soc. chim. [2] 33, 350 aus K. Svensk, Vetenskap's Acad. Handlingar 12 (1873).

Resultate Seiner Untersuchung ist, daß
stetlich gehaltenen Linien dieser Metalle
derselben herrühren.

beschreibt in Wort und Bild die *Spektren*
Borsäureperlen mit verschiedenen Me-
r die Löthrohranalyse Dienste leisten
heiningungen folgender Combinationen sind
ure 1) mit Uranoxyd in verschiedenen
mit Chromoxyd, 3) mit Didymoxyd,
mit Molybdänoxyd. — Borsäure 1) mit
oxyd, 3) mit Molybdänoxyd, 4) mit
e Nickelprobe erwies sich als sehr em-

t auf Gesetzmäßigkeiten in der *Ver-*
z im primären Spectrum des Schwefels
sie Thalén (3) im Absorptionsspectrum
riesen hat.

hat die Behauptung Wüllner's (5),
er und zweiter Ordnung nur durch den
kontinuierlichen Charakter der Entladung
idlichen Untersuchung unterworfen und
lb als verwerflich gefunden, weil meh-
onsstromkreis eingeschaltete Röhren, die
us der Entladung haben, doch Spectra
aufweisen können. Nach Gold-
n des Spectrums wesentlich durch die
mit ihr wachsende Temperaturerhöhung
en der Temperatur verbreitern sich die
ctrums, während die Dichte des Gases
it.

gibt vorläufigen Bericht über die *Ent-*
en Röhren unter dem Einfluß eines star-

— (2) Bull. soc. chim. [3] 22, 543. — (3) Jah-
berl. Acad. Ber. 1874, 593. — (5) Jahresber. f.
l. 22, 1123.

ken Magnets. Das Spectrallicht des Schwefels und Selens verliert an Intensität bis zum Verschwinden, das des Chlors und Broms wird im Gegentheil lebhafter, indem neue glänzende Liniengruppen auftreten.

W. de Fonvielle (1) hat bei einer Luftballonfahrt zwischen 1000 und 1500 m Höhe in einem gegen die Sonne gerichteten Handspectroskop eine *Ausdehnung der blauen Strahlen des Spectrums* über die violette Region hinaus bemerkt, während die rothe Spectralgegend keine Veränderung erlitten hatte.

Blitzspectren sind von Th. Hoh (2) und von L. Clark (3) beobachtet worden.

Nach A. J. Ångström's (4) Ansicht ist die im *Nordlicht-spectrum* immer auftretende gelbe Linie einer Fluorescenz oder Phosphorescenz zuzuschreiben, erregt durch eine an sich lichtschwache, aber an ultravioletten Strahlen reiche elektrische Entladung. Die übrigen Linien stimmen ziemlich gut mit den am negativen Pol einer mit ganz trockener, sehr verdünnter atmosphärischer Luft gefüllten Röhre auftretenden Hauptlichtstreifen überein.

S. Lemström (5) hat auf einer Reise durch Lappland mehrfach Nordlichter beobachtet und unterscheidet an ihnen 3 Typen. Betrachtungen über die Natur der elektrischen Entladungen dabei und Vergleichen mit den Resultaten früherer Beobachtungen füllen die umfangreiche Arbeit.

A. Wijkander (6) veröffentlicht die Resultate Seiner Nordlichtbeobachtungen auf der schwedischen Expedition nach Nordspitzbergen 1872 bis 1873.

A. W. Wright (7) hat festgestellt, daß das *Spectrum des Zodiacallichtes* ein continuirliches und dasselbe wie das von schwachem Tageslicht ist, daß es keine ihm eigenthümlichen Streifen enthält und keinerlei Verwandtschaft mit dem Nordlicht-spectrum hat.

(1) Compt. rend. 79, 816. — (2) Pogg. Ann. 159, 173. — (3) Chem. News 30, 28. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 424; N. Arch. ph. nat. 50, 204. — (5) N. Arch. ph. nat. 50, 225, 355. — (6) N. Arch. ph. nat. 51, 25. — (7) Sill. Am. J. [3] 9, 89; N. Arch. ph. nat. 51, 182.

theilt fortgesetzte (2) Untersuchungen an *Blattgrün* wies Er nach, daß im alkoholischen Auszugs die Maxima im ätherischen Auszugs etwas nach der Seite verschoben und daß das die beiden Maxima beim Aetherauszug deutlicher ausgetreten Chlorophyll fand Er jetzt auch schwächer als beim gelösten. Das Maximum sich weniger ausgedehnt und merklicher Brechbarkeit hin verschoben. — Er hält es als identisch mit dem *Anthracen* er untersucht es im festen Zustand genauer als früher.

7 Maxima im Fluorescenzspectrum. Verschiedenen Lösungen dieses Stoffs in Aether wurden untersucht und bei ihnen 7 Maxima nach dem violetten Ende.

L. Morton (3) fand; doch schreibt er zu Diesem auch dem reinen *Anthrak* 6 bis 7 Maximis zu, hat dagegen in Aether Lösungen desselben nicht entdecken konnte untersuchte ferner die schmutziggrüne *Lamins* und zwei nahezu gleichfluorescenz von denen die eine als Nebenproduct des reinen Diphenylamins mit Methylalkohol Methyldiphenylamins erhalten worden das Waschwasser nach der Oxydation Chinon war, nachdem die Hauptmasse Anthracen war. — Auch am gewöhnlichen *Blattgrün* beobachtet man eine weißliche, merklich ansehnliche Fluorescenz, die bei der Gegend von G ein Maximum erreicht und weiter hinein erstreckt. Das Fluorescenz-

spectrum hat zwei ziemlich starke, durch ein Minimum getrennte Maxima. — Den Beschluß bildet die Untersuchung der *Platincyanüre* folgender Körper : Kalium, Natrium, Kalium-Natrium, Ammonium, Natrium-Ammonium, Baryum, Strontium, Strontium-Kalium, Calcium, Kalium-Calcium, Magnesium. Ihre Fluorescenzerscheinungen sind sehr mannigfach, da jedes Salz mehrere Hydrate liefert, die in Bezug auf Körperfarbe wie auf Fluorescenz verschieden sind. Ihre Körperfarbe wird hauptsächlich von der Absorption der Fluorescenz erregenden Strahlen bedingt. Die meisten haben auch schöne Oberflächenfarben.

O. Lubarsch (1) hat das derivirte *Spectrum des Fluorescenzlichtes* nach einer neuen Methode beobachtet und danach unter anderen zwei noch nicht als fluorescirend bekannte Flüssigkeiten : alkoholischen Palisanderholzextract und Diazo-resorufin (ein Derivat des Resorcins) untersucht. Der Hauptzweck Seiner über sehr viele Substanzen sich erstreckenden Arbeit war aber ein theoretischer und hatte zum Ergebniss folgende drei Gesetze : 1) Für jede fluorescirende Substanz giebt es nur bestimmte erregende Strahlen. 2) Die Farbe des Fluorescenzlichtes hängt von dem einfallenden Lichte ab und folgt dem Stokes'schen Gesetze (2). 3) Die brechbarsten Strahlen des durch Sonnenlicht erregten Fluorescenzlichtes entsprechen der Stelle des Absorptionsmaximums, wenn die Fluorescenz eine *einfache* ist. Verschiedene Körper (z. B. Palisanderholzextract, Orseille in Aether und alkoholische Lackmustinctur) zeigen nämlich eine *doppelte* oder *mehrfache Fluorescenz*, herrührend von verschiedenen Strahlengruppen des erregenden Lichts. Der Verfasser lehrt dieselbe durch prismatische Analyse (mit gekreuzten Prismen) auffinden und ist überzeugt, daß auch Chlorophyll zu diesen Körpern gehört, wahrscheinlich aber aus einer Mischung verschiedener einfach fluorescirender Substanzen bestehe.

Ch. Horner (3) empfiehlt *Ricinusöl als Lösungsmittel für*

(1) Pogg. Ann. 153, 420. — (2) Jahresber. f. 1852, 142. — (3) Phil. Mag. [4] 43, 165; N. Arch. ph. nat. 51, 287; Pharm. J. Trans. [3] 5, 282.

diese Eigenschaft in anderen Lös-
 Rother Indigo (Persio) fluorescirt
 orange; Cambalholz (Camwood)
 aber mit anderem Spectrum, Cur-
 cetens 3 mal so stark wie im alko-

eine bisherigen (2) Arbeiten über
 ematische Weise zusammengestellt
 ng ist von sehr lehrreichen und
 lungen begleitet. — In dieser Pu-
 der Pariser Academie mitgetheil-
 ie *Einwirkung von Schwefelverbin-*
 Das Schwefelammonium und der
 hen nach längerer Einwirkung
 rothen Lichtbandes, in der That
 eifens in Roth.

in Jahresbericht (4) erwähnte Ar-
 vergleichende Pflanzenfarbencunde
 he Abhandlung (5) vorliegt, noch
 en. Sorby beschäftigt sich darin
 wefelkohlenstoff und anderen nicht
 unzenfarbstoffen, die für das Leben
 zu sein scheinen und zu denen
 zuzutreten pflegen. Je nach Vor-
 tralerscheinung werden 7 Gruppen
 ngs- und Behandlungsweise jedes -
 geben. Die wichtigste und ver-
 byllgruppe aus 3 verschiedenen in
 in Wasser unlöslichen Substanzen
 beiden Enden des Spectrums und
 . im Roth, von deren stärkstem
 ; durch Säuren mehr oder weniger

— (2) Jahresber. f. 1872, 186; f. 1873,
 114. — (4) Jahresber. f. 1873, 157. —

leicht zersetzbar in neue Producte von ähnlichen aber deutlich unterschiedenen Spectren; durch directes Sonnenlicht bei Luftzutritt sehr rasch zersetzt werdend. Dieser Gruppe gehören folgende 3 Stoffe an : a) das *blaue Chlorophyll*, der verbreitetste aller Farbstoffe, von blaugrüner Farbe und 3 starken Absorptionsbändern im Roth, wovon das wenigst brechbare das stärkste. Die Absorption des blauen Endes besteht eigentlich in einem breiten schwarzen Band zwischen Blau und Violett; b) das *gelbe Chlorophyll*, nicht isolirt darstellbar, aber neben dem vorigen leicht nachweisbar; hat in Benzol gelöst ein Absorptionsband im Roth etwas weiter vom rothen Ende entfernt, als das Hauptband des vorigen Stoffs, ein zweites viel schwächeres in Orange und die völlige Absorption beginnt mit einem breiten Band schon früher im Blau als bei jenem. Alkohol als Lösungsmittel, der bei allen 3 Stoffen dieser Gruppe die Absorptionsbänder nach der brechbareren Seite hin verschiebt, verbreitert auch das erste Band des gelben Chlorophylls, so daß es in Mischungen mit dem des blauen verschwimmt; c) *Chlorofuein*, in Süßwasseralgen vorkommend und fast rein darstellbar, von gelbgrüner Farbe. Im Absorptionsspectrum fehlt das Blau noch vollständiger als beim vorigen und es besitzt 2 Bänder, eines zwischen Roth und Orange, eines zwischen Orange und Gelb. Die Fluorescenzspectra dieser 3 Stoffe sind durch besseres Auseinandertreten der rothen Lichtmaxima noch deutlicher unterschieden als die Absorptionsspectra. — 2) Die *Xanthophyllgruppe* besteht aus sehr vielen Stoffen, wovon 6 besonders ausgezeichnet sind. Sie haben sämmtlich 2 ausgezeichnete Absorptionsbanden im Grün oder Blau, hinter denen das weitere Spectrum sehr schwach wird und welche durch Alkohol als Lösungsmittel weiter gegen Violett gerückt werden. Durch schwache Säuren oder Alkalien werden die Bänder nicht sogleich alterirt, Salzsäure entfärbt langsam die alkoholische Lösung. Licht zersetzt sie um so leichter, je näher gegen das rothe Ende ihre Absorptionsbänder liegen. Die Stoffe unter a bis e sind so geordnet, daß in jeder folgenden die beiden Absorptionsbänder weiter gegen das violette Ende gerückt erscheinen.

Beim ersten Stoff liegen sie im Grün, beim fünften im grünen Ende des Blau. a) *Phycoxanthin*; die Schwefelkohlenstofflösung ist schön carminroth, die Alkohollösung gelb. 2) *Pezixanthin*, orangegelb, aus *Peziza aurantia* gewonnen. c) *Orange-Xanthophyll*, ein sehr verbreiteter Stoff; die Schwefelkohlenstofflösung ist von schwach röthlich-oranger Farbe. d) *Eigentliches Xanthophyll*, schwach orangegelb. e) *Gelbes Xanthophyll*, namentlich aus gelben Blüten gewonnen; die Schwefelkohlenstofflösung ist citronengelb. f) *Fucoxanthin*, der hauptsächlichste Farbstoff der olivenfarbigen Algen; Schwefelkohlenstofflösung bernsteinfarbig, das Spectrum liegt zwischen denen von c) und d); Alkohol erhöht die Brechbarkeit der Banden viel weniger, auch ist der Stoff weniger leicht durch Licht zersetzbar. — 3) *Lichnoxanthin-gruppe*, Spectra ohne Bänder, nur mit mehr oder weniger weit sich erstreckender Absorption des blauen Endes; gegen Licht und Säuren viel beständiger als die beiden ersten Gruppen: a) *Orange-Lichnoxanthin*; die Absorption erstreckt sich über Blau und Grün und schattirt sich ab bis zum Gelb. b) *Eigentliches Lichnoxanthin*, orangegelb; die Absorption endigt plötzlich mitten im Grün. c) *Gelbes Lichnoxanthin*; die Absorption reicht etwas weniger weit ins Grün. — 4) *Phycocyan-gruppe*, in Wasser löslich: a) *Eigentliches Phycocyan* mit deutlichem Absorptionsband im Orange und einem schmalen im Roth, das der Lösung eine sehr intensive rothe Fluorescenz ertheilt. b) *Carminrothes Phycocyan*; das Hauptabsorptionsband liegt zwischen Gelb und Grün; ein zweites Fluorescenz erregendes breites Band in Orange. — 5) *Phycoerythrin-gruppe*, in Wasser löslich und nicht fluorescirend: a) *carminrothes Phycoerythrin* hat ein Absorptionsband im gelben Ende des Grün und b) *rothes Phycoerythrin* ein solches im blauen Ende des Grün. — 6) *Erythrophyll-gruppe*, in Wasser löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; scheinen keine wesentlichen Bestandtheile der Blätter, sondern gelegentliche Producte zu sein. Ihre Zahl ist beträchtlich, die Bedingungen ihres Bestehens noch wenig gekannt; wenig lichtempfindlich. — 7) *Chrysotanningruppe*, bläsiggelbe wässerige Lösungen,

langsam durch Licht veränderlich; ihre Oxydationsproducte geben das herbstliche Gelb der Blätter.

Pringsheim (1) unterscheidet ausser dem grünen *Chlorophyll* als nächstverwandte Modificationen 3 gelbe Farbstoffe oder Farbstoffgruppen, die die spectralanalytischen Charaktere des Chlorophylls in vollständigerer oder unvollständigerer Ausprägung besitzen. Sie haben das Gemeinsame, daß die dem Chlorophyll eigenthümlichen Absorptionen in der ersten Hälfte des Spectrums bei ihnen, ohne ganz zu fehlen, geschwächt sind. Ihre Identität ist nicht wahrscheinlich, auch eine Zurückführung auf Producte, die aus dem Chlorophyll gewonnen werden können, bis jetzt nicht möglich. Diese 3 Farbstoffe sind: 1) das *Etiolin*, d. h. der gelbe Farbstoff im Dunkeln wachsender Pflanzen; 2) das *Anthoxanthin*, der Farbstoff der gelben Blüten und 3) das *Xanthophyll*, der Farbstoff der herbstlich gelben Blätter. Unter Anthoxanthin werden zunächst nur diejenigen gelben Blütenfarbstoffe verstanden, die mit Chlorophyll dieselben Lösungsmittel gemein haben. Das gewöhnliche Blattgrün enthält nach Pringsheim stets ausser dem durch das frühe Auftreten des Absorptionsbandes im Roth charakterisirten Chlorophyll noch gelbe Farbstoffe, die ihm nicht zu entziehen sind, wahrscheinlich Etiolin und Xanthophyll. — Der Charakteristik der grünen und gelben Farbstoffe nach Frémy (2), Filhol (3), Kraus (4) und Sorby (5) kann der Verfasser nicht beitreten.

H. Morton (6) hat die *Fluorescenz- und Absorptionsspectren des Chrysens* (7) im festen und gelösten Zustand untersucht und denjenigen des Anthracens sehr ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch gefunden. Das feste Chrysen zeigt 4, das gelöste 5 Lichtmaxima im Fluorescenzspectrum, deren Lage vom Lösungsmittel (Chloroform, Benzol, Terpentinöl, Aether) beeinflusst wird. Absorptionsbänder konnten 2 bis 3 bemerkt werden. In-

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 628. — (2) Jahresber. f. 1860, 533. — (3) Jahresber. f. 1868, 789. — (4) Jahresber. f. 1878, 154. — (5) Siehe oben; auch Jahresber. f. 1878, 157. — (6) Am. Chemist 5, 115. — (7) Jahresber. f. 1870, 572.

solution verschiebt die Maxima des festen Chrysens nach der Seite stärkerer Brechung und bringt ein fünftes Maximum zum Vorschein.

K. Vierordt (1) lehrt den Verlauf der *Absorption von Farbstofflösungen* graphisch darstellen, indem Er die Wellenlängen als Abscissen, die Absorptionscoefficienten (2) als Ordinaten aufträgt.

A. Kundt (3) hat folgende *Beziehungen zwischen der Absorption und Dispersion von Mischungen* zunächst theoretisch geschlossen und dann durch Versuche bestätigt gefunden. Wenn ein gewöhnliches durchsichtiges Medium, dessen Brechungsverhältniß n von der Wellenlänge λ nach der Formel :

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

abhängig ist, mit einem stark absorbirenden Körper gemischt wird, so sind die Absorptionsstreifen der Mischung im Allgemeinen um so mehr nach dem rothen Ende des Spectrums gerückt, je größer b ist. — Durch diesen Satz wird endlich Licht über die unklaren bisherigen Befunde bezüglich des Einflusses der Lösungsmittel (z. B. beim Chlorophyllspectrum) verbreitet. — Beim Mischen zweier absorbirenden Substanzen lassen sich ebenfalls Regeln erkennen, die theilweise schon Melde (4) gefunden hat. — In dichroitischen Substanzen liegen die Absorptionsstreifen in demjenigen Strahlenbündel, für welches die Substanz die größte Dispersion hat, dem rothen Ende des Spectrums näher als in dem anderen Bündel.

H. E. Roscoe und A. Schuster (5) haben die *Absorptionsspectren von Kalium- und Natriumdampf* bei niedriger Temperatur beobachtet, indem Sie das Metall in ein wasserstoffgefülltes Rohr einschlossen und leicht erhitzten. Der grüne Dampf des Kaliums gab bei Anwendung von Kalklicht ein dem

(1) Pogg. Ann. **151**, 119. — (2) Jahresber. f. 1871, 189. — (3) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 615. — (4) Jahresber. f. 1865, 85. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 362; Chem. News **33**, 268.

Joddampf ähnliches Absorptionsspectrum. Erst erschien eine Bändergruppe (α) im Roth, dann 2 Gruppen (β) und (γ) zu beiden Seiten der Natriumlinie D , wovon γ etwas dunkler als β und sämmtlich nach dem rothen Ende hin schattirt. — In einem eisernen, an beiden Enden durch Spiegelglasplatten geschlossenen Rohr giebt bis zu Rothgluth erhitzter Kaliumdampf in einem Wasserstoffstrom ein breites Absorptionsband im Grüngelb an der Stelle von γ , während das ganze Roth absorbirt ist. — Natriumdampf giebt bei niederer Temperatur zuerst eine Bänderreihe (γ) im Blau, bald darauf erschienen Bänder (α) in Roth und Gelb bis zur D -Linie; darauf erbreiterten sich die D -Linien und verdeckten eine Reihe feiner Streifen (β) im Orange. Alle sind nach Roth hin abgetönt. In der Rothglühhitze wurden der ganze rothe, der grüne und theilweise der blaue Abschnitt des Spectrums absorbirt. Die D -Linien sind beträchtlich erbreitert und in dem verbleibenden Stückchen Grün befindet sich ein Absorptionsband, das der doppelten Natriumlinie entspricht, die an Stärke der D -Linie folgt. — Angabe der Wellenlängen der Hauptstreifen ist beigelegt.

Dieselbe Methode der Erhitzung im Wasserstoffstrom lieferte J. N. Lockyer (1) folgende *Dampfabsorptionserscheinungen*. H, N, Bi, Hg zeigten keine Absorption. Bei K zeigten sich einzeln oder gleichzeitig Absorption a) der Linie nächst D , b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) gleichzeitige continuirliche im Roth und Blau, d) continuirliche von der genannten Linie an, entweder nach der einen oder nach der anderen Seite (eine eigenthümliche neue, von Lockyer näher beschriebene Erscheinung (2)); e) das neue von Roscoe und Schuster beobachtete Spectrum. — An Na beobachtete Lockyer einzeln oder gleichzeitig Absorption a) der D -Linie, b) continuirliche im ganzen Spectrum, c) continuirliche von D aus nach der einen oder anderen Seite; d) das neue Spectrum. Bei Zn und

(1) Lond. R. Soc. Proc. 22, 374; Compt. rend. 70, 1790. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 22, 378.

Cd continuirliche Absorption im Blau; bei Sb ein neues cannelirtes Spectrum mit Absorption im Blau; bei P desgleichen, jedoch unsicher; bei S ein (schon von Salet (1) beobachtetes) cannelirtes Spectrum; ebenso bei As, wo die Beobachtung noch bestätigt werden muß; bei J ein im Grün cannelirtes Spectrum, mit einem starken Absorptionsband im Violett, an einer Stelle, wo bei gewöhnlicher Temperatur keine Absorption zu bemerken ist.

Lockyer (2) bringt diese Erscheinungen wieder in Zusammenhang mit dem von Ihm aufgestellten Gesetze (3) der *Abhängigkeit der Spectralerscheinung von dem Grade der Dissociation, der Molekularstructur*. Beim Fortschreiten von der einfachsten Constitution des Moleküls bis zu seiner größten Complexität, wie sie in festen Körpern stattfindet, unterscheidet Er folgende 5 Stadien des Spectrums: 1) Linienspectrum; 2) cannelirtes Bänderspectrum; 3) continuirliche Absorption des stärker brechbaren Endes, während der übrig bleibende Theil cannelirte Bänder enthalten kann; 4) continuirliche Absorption des rothen Endes; 5) continuirliche Absorption des ganzen Spectrums.

W. Stein (4) stellt in tabellarischer Uebersicht die *Mischfarben* zusammen, die beim Durchgang des Lichtes durch je 2 verschieden gefärbte Gläser oder durch verschieden absorbirende Flüssigkeiten entstehen, und begleitet diese Beobachtungen mit höchst wunderlichen Erklärungsversuchen.

L. Boltzmann (5) hat aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet, daß die *Abhängigkeit der Drehung der Polarisations-ebene von der Wellenlänge λ* durch eine Formel von der Gestalt:

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

dargestellt werden müsse, und dieß auch durch Berechnung der Stefan'schen Beobachtungen (6) bestätigt gefunden.

(1) Jahresber. f. 1871, 165; f. 1872, 141. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 22, 372, 374. — (3) Jahresber. f. 1878, 152. — (4) J. pr. Chem. [3] 9, 388; 10, 368. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 128. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 50, 88.

J. A. Le Bel (1) bringt das *Drehungsvermögen für die Polarisationssebene in gesetzmäßige Abhängigkeit von der chemischen Constitution*. Folgende 2 Hauptsätze werden aufgestellt und ihr Eintreffen bei zahlreichen Körpern gezeigt : 1) Ist MA_4 eine Verbindung eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals M mit 4 einatomigen Atomen A und werden 3 von diesen durch einfache oder zusammengesetzte einatomige Radicale ersetzt, die von einander und von M verschieden sind, so wird das Molekül des gebildeten Körpers von unsymmetrischer Anordnung und besitzt Drehungsvermögen. Hiervon giebt es zwei Ausnahmen : a) wenn das Grundmolekül eine Symmetrieebene besitzt, welcher die 4 Atome A selbst angehören, weil dann durch deren Substitution die Symmetrie nicht gestört wird; b) wenn das für das dritte Atom A eintretende Radical dieselben Atome enthält, wie der übrige Complex, weil dann die beiden Gruppen gleiche Einwirkung auf das Licht haben und sich in ihrer Wirkung entweder compensiren oder verstärken können. 2) Werden nur für 2 Atome andere substituirt, so kann je nach der Constitution des Typus MA_4 Symmetrie oder Asymmetrie stattfinden. Hatte dieser ursprünglich eine Symmetrieebene, die durch die beiden substituirten Atome ging, so bleibt dieselbe erhalten und der neue Körper ist nicht activ. War eine Symmetrieebene ursprünglich nicht vorhanden, so wird der neue Körper activ. Zum Schluß zeigt der Verf., daß bei den zusammengesetzteren Molekülen der aromatischen Reihe durch Substitution von 2 oder 3 Atomen jedenfalls Asymmetrie entsteht, daß aber im Allgemeinen gleichviel Moleküle des rechtsdrehenden und des linksdrehenden Derivats entstehen, weil meist für die Bildung beider gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden ist. In der Wirkung auf das Licht müssen sich dann die Drehungen aufheben. Die Trennung solcher scheinbar inactiver Producte in die beiden isomeren rechts- und linksdrehenden Bestandtheile ist eine wichtige Aufgabe für die Chemie.

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 337.

ler (1) will dem *Gesetze der multiplen Drehungen* (2) er als Naturgesetz in demselben Sinne gewährt welchem das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz die seien ideale Gesetze, denen sich die betreffenden in ihrem Verhalten um so mehr nähern, unter je molekularen Verhältnissen sie sich befinden, ohne als in aller Strenge erfüllt würden.

Montgolfier (3) hat das *Drehungsvermögen von* *gen* bestimmt. Bedeutet ϵ das relative Gewicht mittels (das der Lösung = 1 gesetzt), so fand Er *vermögen* für die Natriumlinie D bei Benzin als $[\alpha]_D = 52.1^\circ - 12.6 \epsilon$, bei 92 gradigem Alkohol mittel $[\alpha]_D = 51^\circ - 11.75 \epsilon$. Aus Biot's (4) Versuch ist diese GröÙe zu ungefähr 63° ; Seine Angabe über auf die sensible Farbe des Soleil'schen Sac-Rosmarincampher gab $[\alpha]_D = 13.09 - 2.86 \epsilon$, Borneol Alkohol: $[\alpha]_D = 28.8^\circ - 7.4 \epsilon$. — Der Autor führt auf den Unterschied der Drehungsvermögen für die D -Linie, an neueren Apparaten von Wild, Cornu, Jellett, stimmt wird, und für die sensible Farbe des früher üblich angewandten Soleil'schen Instrumentes die ihr abweichenden Angaben mancher Beobachter, dass e's (5) zurück und hat das Verhältniß der Ab- der die sensible Farbe und die D -Linie für mehrere alkoholische Campherlösungen, sowie für Terpen- t. Diese Verhältniß, das bei Quarz = 1.1048 ist, uckerlösungen mit *abnehmender* Concentration von und bei Campher in Alkohol mit *zunehmender* von 1.18 auf 1.23. Bei Terpentinöl ist es = Vergleich zwischen Pasteur's (6) und Hesse's (5)

. ch. Ges. Ber. 1874, 1879. — (3) Jahresber. f. 1867, 101
sonders aber nachzulesen die Discussion Jahresber. f. 1873,
l. soc. chim. [3] 222, 487. — (4) Jahresber. f. 1862, 167. —
1873, 791 u. 792. — (6) Jahresber. f. 1863, 472.

Werthen giebt dies Verhältniß für Chinidin $= 1.2548$, für Cinchonidin $= 1.2586$.

Auch J. Riban (1) ermahnt zu deutlicherer Unterscheidung und Bezeichnung der für die Natriumlinie bestimmten Werthe des Drehungsvermögens und der für die sensible Farbe bestimmten; letzterem möge man die Biot'sche Bezeichnung $[\alpha]$ oder $[\alpha]_D$ lassen, ersterem den Index D geben.

L. Vignon (2) hat gefunden, daß eine wässrige Lösung von *Mannit und Borax die Polarisationssebene des Lichtes dreht*. In Lösungen die stets gleichviel Mannit und Wasser enthalten und deren Boraxgehalt (β in der Gewichtseinheit der Lösung) variirt, wird das Drehungsvermögen $[\alpha]$ durch die Formel dargestellt :

$$[\alpha] = A + \frac{B\beta}{\beta + C}$$

In einer Reihe von Lösungen, die auf 1 Theil Borax 6.335136 Wasser enthielten, wurden zwischen den Grenzen $\beta = 0.01396$ und $\beta = 0.0969484$, während $[\alpha]$ zwischen $2\frac{1}{2}^\circ$ und $16\frac{1}{2}^\circ$ variirte, gefunden :

$$A = 0.82550 \quad B = - 39.97682 \quad C = - 0.344687.$$

Wenn auch die Anwendung der Formel auf $\beta = 0$ nicht zulässig ist, so läßt sich doch schließen, daß das Rotationsvermögen der reinen Mannitlösung jedenfalls nicht $= 0$, sondern nur sehr klein und positiv ist.

L. Laurent (3), Soleil's Nachfolger, beschreibt die Construction eines neuen *Saccharimeters* mit monochromatischem Licht.

Prazmowski (4) macht Mittheilung über die Construction eines *für die chemisch wirksamen Strahlen achromatischen Objectivs* zum Photographiren der Sonne.

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 492. — (2) Compt. rend. 73, 148. — (3) Compt. rend. 73, 849; Bull. soc. chim. [2] 31, 243. — (4) Compt. rend. 73, 107.

B. Delachanal und A. Mermet (1) beschreiben eine sehr *lichtstarke Lampe* mit Schwefelkohlenstoff und Stickstoffoxyd zur Verwendung in der Photographie.

H. E. Roscoe (2) beschreibt eine selbstregistrirende Methode zur Intensitätsmessung der *chemischen Wirkung des totalen Tageslichtes*.

E. Marchand (3) vertheidigt sich gegen E. Becquerel's Kritik (4) Seiner früheren Arbeit (5), und sagt, daß Er die chemische Intensität des Sonnenlichtes nur insofern zu bestimmen gemeint habe, als sie auf Seine Reagensflüssigkeit wirksam sei.

T. L. Phipson (6) erinnert gegenüber den neueren Bestrebungen, die chemische Intensität des Sonnenlichtes zu messen, an eine früher von Ihm beschriebene (7) Methode, die sich auf das Verhalten der Lösung des *molybdäns. Ammoniaks* gegen das Sonnenlicht begründet.

J. Wiesner (8) hat die früher mehrfach ventilirte Frage (9) wieder aufgenommen, *welche Strahlen des Spectrums vorzugsweise das Chlorophyll zersetzen*. Er ließ auf gleiche und gleich angeordnete Mengen von Chlorophylllösung Strahlen einwirken, die durch gleichdicke Schichten entweder 1) einer weißen getrübbten Flüssigkeit (Wasser mit suspendirtem oxals. Kalk), oder 2) einer gelben Lösung von doppelt-chroms. Kali, oder 3) einer grünen ätherischen Chlorophylllösung, oder 4) einer rothen Aesculorceinlösung, oder 5) einer blauen Lösung von schwefels. Kupferoxydammoniak gegangen waren, wobei besondere Sorgfalt darauf verwandt wurde, diese 5 Lösungen gleich durchsichtig zu machen (10). Es fand sich, daß die Einwirkung nach dem

(1) Compt. rend. 39, 1078. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 39, 158; Phil. Mag. [4] 49, 220; Instit. 1874, 890. — (3) Ann. chim. phys. [5] 3, 160. — (4) Jahresber. f. 1873, 168. — (5) Jahresber. f. 1873, 162. — (6) Chem. News 30, 33. — (7) Jahresber. f. 1863, 101. — (8) Pogg. Ann. 153, 496; 153, 622. — (9) Jahresber. 1871, 186; f. 1873, 167. — (10) Die Abwesenheit eines sicheren physikalischen Mittels, um Intensitäten verschiedenfarbiger Strahlen zu vergleichen, macht die Resultate solcher Versuche immer beträchtlich unsicher.

Durchgang durch das erste Medium am stärksten war und für jedes folgende abnahm, so daß die Strahlen des Gelb von *C* bis *E* als die wirksamsten anzusehen sind, wie auch Pfeffer (1) gefunden hat. Das *Xanthophyll* jedoch, welches, wenn man einen alkoholischen Chlorophyllauszug mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff schüttelt, allein im Alkohol zurückbleibt, wird von den durch das schwefels. Kupferoxydammoniak gegangenen Strahlen am schnellsten zersetzt. Wiesner vertritt gegenüber Gerland (2) die Ansicht, daß man es in der Zerstörung des aufgelösten Chlorophylls von Anfang bis zu Ende mit einem Oxydationsproceß zu thun habe und begründet dieselbe näher in einer im Uebrigen mehr vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus wichtigen Abhandlung über die Beziehungen des Chlorophylls zum Licht (3).

A. Cossa (4) hat nachgewiesen, daß eine weingeistige *Chlorophylllösung* durch halbstündige *Beleuchtung mit Magnesiumlicht* unter Ausschluss von Wärmewirkung *entfärbt* wird. Wurden 2 Proben derselben Chlorophylllösung neben empfindlichem photographischem Papier der halbstündigen Beleuchtung durch Magnesiumlicht, welches einmal eine saure chroms. Kalilösung, das anderemal schwefels. Kupferoxydammoniaklösung zu durchstrahlen hatte, ausgesetzt, so war bei der ersten Anordnung das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier kaum angegriffen, bei der zweiten das Chlorophyll unzersetzt, das Papier aber geschwärzt.

E. Becquerel (5) hat H. Vogel's Versuche (6) über die Vermehrung der *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze* durch Zusatz optisch-absorbirender Substanzen wiederholt und dessen Resultate und Schlüsse bestätigt. Als Er dann Chlorophylllösung mit dem Collodium der Jod- oder Bromsilberschicht vermischte, erhielt Er in dem rothen und gelben Theil des Spectrums mehrere Maxima der Einwirkung, wovon das zwi-

(1) Jahresber. f. 1873, 168. — (2) Jahresber. f. 1871, 188. — (3) Wien. Acad. Ber. 69, (1. Abth.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 358. — (5) Compt. rend. 79, 185. — (6) Jahresber. f. 1873, 165.

schen *B* und *C* liegende stärkste ziemlich genau dem Hauptabsorptionsband des Chlorophylls, die weiteren zwischen *C* und *E* den anderen Absorptionsbändern derselben Substanz entsprachen.

Herm. Vogel (1) macht Mittheilung über die sehr beträchtlichen *Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums* auf Bromsilberplatten. Bei ganz heiterem Himmel ist an verschiedenen Tagen und Stunden die Wirkung im Spectrum bald nach der rothen, bald nach der violetten Seite hin mehr ausgedehnt. Ein Zusammenhang mit Sonnenhöhe und Barometerstand ist nicht zu erkennen. Der Feuchtigkeitsgrad scheint etwas Einfluss zu haben, indem meistens bei zunehmendem Dunstdruck die Spectralwirkung sich nach dem rothen Ende hin ausdehnt, nach dem violetten verkürzt. — Derselbe (2) hat auch Seine Versuche über die *Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze* fortgesetzt und die Resultate insgesamt in einer Abhandlung (3) vereinigt und mit sehr instructiven Darstellungen der jeweiligen Intensitätscurven begleitet. — Die Resultate stellt Er in folgenden Sätzen zusammen: 1) Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind nicht bloß für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums empfindlich, für letztere jedoch in erheblich geringerem Grade. 2) Die Empfindlichkeit der Silberhaloidsalze für verschiedene Spectralfarben hängt nicht allein ab von ihrer optischen Absorptionsfähigkeit für die betreffenden Strahlen, sondern auch von der optischen Absorptionsfähigkeit beigemischter Körper. 3) Farbige Körper, die den photographischen Reductionsprocess befördern und gewisse Spectralfarben absorbiren, steigern, in geeigneter Weise angewandt, die Empfindlichkeit des Silbersalzes für die absorbirten Strahlen in erheblichem Grade. Dadurch ist man im Stande, die Empfindlichkeit der Silbersalze für rothe, gelbe und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 88. — (2) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 545, 976; N. Arch. ph. nat. 51, 186. — (3) Pogg. Ann. 153, 218.

grüne Strahlen sehr bedeutend zu erhöhen. 4) Mischungen verschiedener Farbstoffe wirken wie ihre Einzelbestandtheile zusammengenommen. 5) Auch gewisse farblose Körper (z. B. salpeters. Silber, Morphin), welche den photographischen Reductionsprocess befördern, modificiren die Farbenempfindlichkeit der Silbersalze in sehr merklicher Weise. 6) Die photographische Wirkung absorbirender Stoffe steht in einer gewissen Beziehung zur anomalen Dispersion, indem gleichzeitig mit der Erhöhung oder Verminderung des Brechungsindex die Empfindlichkeit steigt oder sinkt. Völlig indifferente Körper, die den Brechungsindex beeinflussen, z. B. Collodium, verrücken daher mit dem Absorptionsstreifen auch den Ort der stärksten photographischen Wirkung. 7) Das von Farbpigmenten reflectirte Licht zeigt eine von den Spectralfarben erheblich verschiedene Wirkung, die nicht allein veranlaßt ist durch die optische Zusammensetzung der Pigmentfarben, sondern auch durch ihre bedeutend geringere Helligkeit.

E. Schultz-Sellack (1) hat gegen H. Vogel's Schlüsse (2) einige Einwendungen, von denen Dieser (3) nachweist, daß sie zumeist auf Mißverständnissen beruhen.

M. Carey Lea (4) hat ausgedehnte Versuche angestellt zur Prüfung des Vogel'schen Gesetzes (5) über den *Einfluß der Farbe auf die Reducirbarkeit durch Licht*. Um mehrere mit verschieden färbenden Substanzen imprägnirte Papierstreifen gleichzeitig und unter gleichen Umständen exponiren zu können, wandte Er nicht das directe Spectrum an, sondern stellte durch eine Reihe aneinander gekitteter farbiger Glasstreifen, durch die Er das Tageslicht gehen ließ, eine Art von künstlichem Spectrum her, dessen Farben „denen des natürlichen Spectrums möglichst entsprachen.“ Vermuthlich ist diese Anordnung der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 386. — (2) Jahresber. f. 1873, 165. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 550. — (4) Sill. Am. J. [3] 7, 200; Instit. 1874, 206. — (5) Jahresber. f. 1873, 165.

Versuche die Ursache, daß folgende lichtempfindliche Salze : 1) oxals. Eisenammoniak, 2) saures chroms. Kali, 3) Ferrocyan-kalium, 4) salpeters. Uranoxyd, 5) Chlorsilber, 6) Jodsilber, 7) Bromsilber sehr unregelmäßige Veränderungen in der Lichtempfindlichkeit gegen die Strahlen jenes künstlichen Spectrums zeigten, wenn sie mit färbenden Substanzen, wie Aurin, Anilin-blau, Anilingrün, Safranauszug, Corallin, Anilinroth, Mauveïn u. a. m. imprägnirt wurden. Selbst die Versuche mit Bromsilber ließen nur ein entfernt ähnliches Verhalten erkennen, wie es Vogel gefunden hat.

Vidan (1) hat beobachtet, daß neutrale *Jodkaliumlösung* durch starkes directes *Sonnenlicht* zersetzt wird. Die reine Lösung wird durch Jodausscheidung gelb; mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister getränktes Papier wird bei hermetischem Verschluss in Glasgefäßen binnen einer Stunde durch das Sonnenlicht dunkel-violettblau. Die Ozonnachweisung mit Jodstärkepapier beruht demnach auf sehr unsicheren Füßen, was auch schon Cloëz (2) wahrscheinlich gemacht habe (3).

J. Gibbons (4) hat die *Wirkung des Lichts auf gewisse Vanadinverbindungen* untersucht. Saures vanadins. Kali wird in Berührung mit organischer Substanz durch Lichteinwirkung zuerst grün und zuletzt blau. In Abwesenheit organischer Substanz ist es unempfindlich. Das neutrale vanadins. Natron in farbloser Schicht auf Glas aufgetragen und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird etwas gebräunt, gewinnt aber an einem luftigen Ort im Dunkeln nach einigen Stunden wieder das frühere Ansehen. Papier damit bestrichen wird gedunkelt bis zur Schieferfarbe. Wird dasselbe dann in Silbernitratlösung getaucht, so wird es augenblicklich dunkelbraun bis schwarz, je nach der Dauer der Exposition. Dieses Salz kann also zur Photographie benutzt werden, wofür noch genauere Vorschriften

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 388, 398. — (2) Jahresber. f. 1856, 267. —

(3) Desgleichen Campani, ebendasselbst. — (4) Chem. News 30, 267.

gegeben werden. — Gelatine mit Natriumvanadat imprägnirt dem Licht ausgesetzt und in Silbernitratlösung getaucht wird unlöslich in heissem Wasser. — Vanadins. Silberoxyd giebt fast unsichtbare photographische Bilder, die mit den gewöhnlichen Eisensalzen entwickelt werden können.



Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

G. Sire (1) beschreibt ein neues Verfahren zur *Demonstration des archimedischen Principis*.

Um in Vorlesungen zu zeigen, *dass das Wasser bei $+4^{\circ}$ am dichtesten ist*, adjustirt A. W. Hofmann (2) das Gewicht eines mit gefärbter Flüssigkeit gefüllten birnförmigen Glasgefäßes so, dass die Kugel in destillirtes Wasser von 4° zwar völlig eintaucht, aber gerade noch schwimmt. Ueberträgt man den Schwimmer in einen mit eiskaltem Wasser gefüllten Cylinder, so sinkt er alsbald zu Boden und dieselbe Senkung erfolgt, wenn man ihn in Wasser von gewöhnlicher Temperatur eintaucht.

A. Heintz (3) beschreibt einen den *künstlichen Zellen* von Hofmeister und Sachs *nachgebildeten Apparat* zur Demonstration, dass eine specifisch schwerere Salzlösung durch eine senkrechte Membran mit specifisch leichterem reinem Wasser in dialytische Berührung gebracht bei beiderseitig gleichem Niveau dennoch steigen kann.

(1) Ann. chim. phys. [5] 39, 258; Compt. rend. 73, 897. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 532. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 897.

Zur *Demonstration unverbrannten Gases* im Innern einer Flamme saugt E. Hart (1) mittelst einer geeigneten Vorrichtung dasselbe (unter Anwendung eines Argandbrenners) durch ein Glasrohr auf und bläst es dann durch ein Licht. Bei Anwendung einer Oelflamme soll das Aufsaugen mittelst der Lunge nichts Unangenehmes haben.

H. Landolt (2) hat auf der Breslauer Naturforscherversammlung einige Vorlesungsversuche angestellt, welche in die Reihe *der sogenannten umgekehrten Flammen* gehören. Es wurden in einer mit Leuchtgas gefüllten Glocke Substanzen verbrannt, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie die Chlorate des Natriums, Baryums, Strontiums, Salpetersäure, Jodsäure. Diese Substanzen wurden in erwärmtem Zustande mittelst eines am Drahte befindlichen Pfännchens eingeführt und entzündeten sich sofort in der Leuchtgasatmosphäre.

Zur *Demonstration der oxydirenden Wirkung der Luft* benutzt A. W. Hofmann (3) eine entfärbte Lösung von Naphthalinroth. Wird eine mäßig concentrirte Lösung des letzteren in Alkohol mit Zinkstaub einige Minuten lang im Sieden erhalten, so bildet sich eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Schließt man, sobald die Luft durch den Alkoholdampf entfernt ist, die Mündung des Ballons mit einem Kork, so sinkt der Ueberschuß von Zink rasch zu Boden und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Benetzt man nun nach dem Erkalten die Innenwand des Ballons durch gelindes Umschwenken mit der farblosen Lösung der Leukoverbindung und entfernt alsdann den Kork, so bedingt die in den luftleeren Raum einströmende Atmosphäre augenblicklich auf der Innenfläche des Gefäßes die Bildung von Naphtalinroth, und der ganze Ballon erscheint alsbald intensiv carmoisinroth gefärbt. Der Versuch läßt sich natürlich mit derselben Flüssigkeit beliebig oft wiederholen.

(1) Am. Chemist 5, 214. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526, (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 580.

Um die *oxydirende Wirkung der Kohle* zu zeigen führt A. W. Hofmann (1) dadurch *Leukanilin* in *Rosanilin* über. Frisch bereitetes Leukanilin löst sich in Alkohol zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, daß ihre Alkohollösung kaum merklich geröthet erscheint. Erhält man eine mit einer kleinen Menge fein zertheilter Thierkohle versetzte Lösung einige Augenblicke im Sieden, so zeigt sich nach dem Filtriren eine tief carmoisinrothe Farbe.

Zur Demonstration der Bildung von Natriumdicarbonat aus Kochsalz und Ammoniumdicarbonat bringt A. Vogel (2) ein Stückchen Ammoniumdicarbonat in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung. Anfangs entsteht keine Reaction, aber alsbald in demselben Maße, als sich das Ammoniaksalz auflöst, bedeckt sich der Boden des Becherglases mit einem feinen weißen Pulver, das durch Erwärmen oder durch Wasserzusatz vollständig wieder verschwindet. Um das Wiederauflösen des Niederschlages zu zeigen muß man chemisch reines Kochsalz anwenden. Auch beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Kochsalz und Ammoniumdicarbonat findet Umsetzung statt.

Zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff (P_2H_4) zu Vorlesungszwecken leitet A. W. Hofmann (3) aus frisch bereitetem Phosphorcalcium (30 bis 50 g) dargestelltes Phosphorwasserstoffgas durch ein U-Rohr mit starken Glaswänden von 3 bis 4 mm Durchmesser, dessen umgebogene Schenkel mit Glashähnen versehen sind. Dasselbe ist mit einer Kältemischung von -16 bis -20° umgeben. Das Phosphorcalcium trägt man durch eine schief durch den Kork tretende weite Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, in die Entwicklungsflasche ein. Verdrängt man das entweichende selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch einen Kohlen säurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 530. — (2) N. Rep. Pharm. 33, 3. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 531.

glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, daß sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden läßt. Verdrängt man dann die Kohlensäure wieder durch Wasserstoffgas, so erscheint nach wenigen Augenblicken wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist.

Zur Demonstration *der grünen Farbe des Kaliumdampfes* verdampft H. Kaemmerer (1) Kalium in einem weiten, horizontal gehaltenen, etwa 0·3 m langen Rohre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom. Das weite Rohr füllt sich rasch mit den prachtvoll grünen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichten, während der durch eine enge Oeffnung austretende selbstentzündliche Wasserstoff mit prächtig violettem Lichte und Erzeugung dichter Kalinebel verbrennt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Wasserstoff in dem Rohre allmählich durch einströmende Luft verdrängt und dadurch der die Röhrenwandung bekleidende Kaliumspiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd verwandelt. Die der Einströmungsstelle der Luft zunächst gelegenen Partien entfärben sich zuerst wieder durch Bildung von Kaliumoxyd und allmählich geht die ganze Masse in diese Substanz über.

Nach der *Verbrennung des Kaliums auf Wasser* schwimmt das gebildete Kaliumhydrat noch einige Augenblicke als glühende Kugel auf dem Wasser, um schließlich mit explosivem Aufzischen in demselben zu verschwinden. Um *die Ursache der kleinen Explosion zu demonstrieren* bedient sich A. W. Hofmann (2) eines Versuches, der früher zuerst von Boutigny, obwohl für einen ganz anderen Zweck angestellt worden ist. Ein Ellipsoid aus reinem Silber von 150 bis 160 g Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche zur Handhabung ein starker Kupferdraht geschlungen ist. Nun wird das Silber ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 170. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 530.

weder über einem kräftigen Luftbrenner oder mit Hülfe eines Gebläses zur stärksten Rothgluth gebracht und alsdann rasch in ein großes Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und hält sich 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Als dann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, bei welcher das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

Zur *Demonstration der Wasserstoffaufnahme durch Palladium* bringt L. Smith (1) ein sehr dünnes, 1·5 cm breites und 8 cm langes Palladiumblech in den oberen Theil eines Brenners. Das Blech wird glühend ohne die Form zu ändern. Dann bringt Er das Blech in den mittleren Theil der Flamme, so daß das Blech mit dem unverbrannten Gase in Berührung kommt. Das Blech nimmt dann auf der unteren Seite Wasserstoff auf, auf der oberen nicht und krümmt sich daher sehr bedeutend. In den oberen Theil der Flamme gebracht nimmt es sofort seine frühere Form wieder an.

Allgemeines.

H. T o p s ö e (2) hat Seine (3) *krystallographisch-chemischen Untersuchungen* fortgesetzt. Es wurden untersucht: *Goldchlorid-Chlorammonium*; 1) $4 (\text{AuCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl}) + 5 \text{H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 1·2190 : 1 : 1·2492$, $ac = 77^\circ 27'$. Beobachtete Formen: $(100) \cdot (110) \cdot (010) \cdot (001) (\bar{1}01) (111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Aus einer gesättigten Lösung von gleichen Molekülen Goldchlorid und Chlorammonium, welche stark mit Salzsäure versetzt ist, erhält man statt der gewöhnlichen grossen leicht verwitternden tafelförmigen Krystalle kleine luftbeständige undeutliche Täfelchen, deren

(1) *Am. Chemist* 5, 218. — (2) *Wien. Acad. Ber.* (2. Abth.) 69, 261. —

(3) *Jahresber. f.* 1878, 162.

Randkanten selten deutlich begrenzt sind. Das von Johnston (1) früher dargestellte Salz ist wohl mit dem von T o p s ö e analysirten identisch. 2) $2(\text{AuCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl}) + 5\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch; $a : b : c = 1 : 0.5059 : x$. Beobachtete Formen (100). (001). (110). Das Salz wird leicht durch langsames Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Abkühlung einer heiss gesättigten neutralen oder schwach salzs. Lösung von gleichen Molekülen Chlorammonium und Goldchlorid erhalten. Die Krystalle sind prachtvolle, goldgelbe, durchsichtige Tafeln, durch die Basis und Prismenfläche begrenzt. Dieses Salz ist schon früher von Darmstädter (2) untersucht. Die krystallographischen Bestimmungen stimmen mit den angeführten überein, die Wasserbestimmung ergab aber $\text{AuCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$. *Goldchlorid-Chlorkalium* 1) $2(\text{AuCl}_3, \text{KCl}) + \text{H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 1.9180 : 1 : 1.361$, $ac = 84^\circ 35.5'$. Beobachtete Formen: (100). (110). (001). (111). 2) $\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch; $a : b : c = 1 : 0.8586 : x$. Beobachtete Formen (100). (110). (001). Das Salz ist schon von Darmstädter (3) und von Johnston untersucht worden, welche dieselbe Formel fanden. Berzelius (4) Analyse ergab die Zusammensetzung: $2(\text{AuCl}_3, \text{KCl}) + 5\text{H}_2\text{O}$. *Goldchlorid-Chlormagnesium* $2\text{AuCl}_3, \text{MgCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 1.3441 : 1 : 1.7517$, $ac = 83^\circ 59'$. Beobachtete Formen: (001). (111). (111). (112). (112). (101). (101). Durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung von Goldchlorid und Chlormagnesium erhalten. Die prachtvollen, ziemlich grossen, durchsichtigen, goldgelben Krystalle sind gewöhnlich nach der Basis stark abgeplattet und in der Richtung der Klinodiale verlängert. Bonnsdorf (5) hat früher ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{AuCl}_3, \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. *Goldchlorid-Chlornickel* $2\text{AuCl}_3, \text{NiCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 1.3411 : 1 : 1.7562$, $ac = 84^\circ 18'$. Beobachtete

(1) The Edinburgh Journal of science, New Series Nr. 5. — (2) Jahresber. f. 1867, 314. — (3) Jahresber. f. 1867, 314. — (4) Ann. Chem. u. Phys. 18, 599. — (5) Gmelin, Handb. d. Chemie, 5. Aufl., 3, 681.

Formen : (001) . (111) . (112) . ($\bar{1}11$) . ($\bar{1}12$) . (101) ($\bar{1}01$). Vollständig mit der Magnesiumverbindung isomorph und wie diese dargestellt. Ziemlich groſse, prachtvolle, olivengrüne Tafeln. *Goldchlorid-Chlorzink* $2 \text{ AuCl}_3, \text{ ZnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$. Monoklinisch, vollständig mit den zwei vorhergehenden Salzen isomorph. *Goldchlorid-Chlorkobalt* $2 \text{ AuCl}_3, \text{ CoCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$. Triklinisch; $a : b : c : 1 : 0.9238 : 0.9112$. Beobachtete Formen : (001) . (110) . ($\bar{1}10$) . (010) . (100) . (101) . ($\bar{1}01$) . (0 $\bar{1}1$) . (102). Durch Verdampfen einer Lösung von gleichen Molekülen Goldchlorid und Kobaltchlorid dargestellt. Die Krystalle sind prachtvolle, bräunlichgelbe, ziemlich groſse, kurzsäulenförmige Combinationen des vollständigen Prismas mit der Basis. *Goldchlorid-Chlormangan* $2 \text{ AuCl}_3, \text{ MnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$. Triklinisch, vollständig mit dem Kobaltsalz isomorph. *Platinchlorid-Chlorbaryum* $\text{PtCl}_4, \text{ BaCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 0.9645 : 1 : 1.4949$, $ac = 77^\circ 45'$. Beobachtete Formen (001) . (100) . (011) . ($\bar{1}11$) . (102). *Platinbromid-Bromnatrium* $\text{PtBr}_4, 2 \text{ NaBr} + 6 \text{ H}_2\text{O}$. Triklinisch; $a : b : c = 1 : 0.9806 : 0.8533$. Beobachtete Formen : (010) . (100) . (110) . (101) . ($\bar{1}01$) . (001) . (0 $\bar{1}1$). Dunkelkirschrothe Krystalle, deren glänzende Flächen an der Luft matt werden. *Kupferhyposulfat* $\text{CuS}_2\text{O}_6 + 5 \text{ H}_2\text{O}$. Triklinisch; $a : b : c = 1.09527 : 0.5790$. Beobachtete Formen : (100) . (010) . (110) . (001) . (0 $\bar{1}1$) ($\bar{1}11$). Das Salz krystallisirt in dunkelblauen, durchsichtigen, oft recht groſsen, tafelförmigen oder kurzsäulenförmigen Combinationen, an welchen die Pyramidenflächen ($\bar{1}11$) häufig fehlen. Es zerfließt in feuchter Luft und verwittert in erwärmter Winterluft. *Baryumhypophosphit* $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Monoklinisch; $a : b : c = 2.0017 : 1 : 1.5760$, $ac = 80^\circ 27'$. Beobachtete Formen : (001) . ($\bar{1}01$) . (101) . (100) . (110) . (112) . (011) . (211). Das Salz ist schon früher von Rammelsberg (1) krystallographisch bestimmt worden, dessen Angaben vollständig bestätigt gefunden wurden. *Zinnbromid-Bromammonium*

(1) Jahresber. f. 1872, 208. -

SnBr_4 , 2 NH_4Br . Regulär; (111) . (100). Spec. Gew. = 3.505.

Zinnchlorid-Chlor $\left\{ \begin{array}{l} \text{natrium.} \\ \text{ammonium.} \end{array} \right.$ Wird aus einer Lösung von Zinn in Königswasser durch Zusatz von Kochsalz erhalten. Das Ammoniak wurde durch die Einwirkung des Zinns auf die Salpetersäure gebildet. Das analysirte Salz hatte die Zusammensetzung SnCl_4 , 2 $[\text{Na}_{0.18}(\text{NH}_4)_{0.87} \text{Cl}]$. *Zinnchlorid-Chlornatrium* $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NaCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Durch Eindampfen einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser und Zusatz der berechneten Menge von Chlornatrium erhalten. Es scheidet sich zuerst Chlornatrium aus, dann das Salz in schlecht ausgebildeten Krystallen mit matten gestreiften Flächen. *Zinnchlorid-Chlorcalcium* SnCl_4 , $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Große, wasserhelle außerordentlich zerfließliche Rhomboëder. *Zinnchlorid-Chlorstrontium* SnCl_4 , $\text{SrCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Gestreifte Nadeln oder cannelirte Prismen ohne deutliche Begrenzungsflächen.

Metalloide.

J. Dewar (1) hat einige physikalische Constanten des von *Palladium absorbirten Wasserstoffgases* zu bestimmen gesucht. Das spec. Gew. desselben ergab sich als Mittel von 8 Bestimmungen zu 0.620. Die spec. Wärme ergab sich größer bei einer schwachen Beladung des Palladiums mit Wasserstoff, als bei einer starken. Dieselbe schwankte bei Palladiumblech zwischen 3.93 und 5.88, bei Palladium in Stangen (en barre) zwischen 3.79 und 5.05. Der Ausdehnungscoëfficient eines im Maximum mit Wasserstoff beladenen Palladiums (Dewar giebt dafür die Formel Pd_3H_2) ergab sich ungefähr zu 0.000058 zwischen 0° und 50° und 0.000066 zwischen 0° und 80°.

J. Löwe (2) schlägt zur Darstellung *reinen schwefelwasserstofffreien Wasserstoffgases* aus Zink und Schwefelsäure vor,

(1) N. Arch. ph. nat. 50, 207. — (2) Dingl. pol. J. 211, 193.

zu der die Action einleitenden verdünnten Schwefelsäure Kupfer-
vitriollösung hinzuzufügen, wodurch der Schwefelwasserstoff
innerhalb des Entwicklungsgefäßes als Schwefelkupfer besei-
tigt wird. Ein Theil des Kupfers wird durch das Zink metal-
lisch niedergeschlagen, weshalb man Bedacht nehmen muß, daß
das Säuregemisch eine bläuliche Farbe behält. Bekanntlich wird
durch den Zusatz von Kupfervitriol auch eine lebhaftere Was-
serstoffgasentwicklung veranlaßt.

A. G a w a l o w s k y (1) beschreibt einen *Apparat zur ge-
fahrlosen Erzeugung und Verbrennung von Knallgas*.

Bei der *Darstellung des Sauerstoffgases* aus chlors. Kali
mischt J. L ö w e (2) letzteres statt wie üblich mit Kupferoxyd
oder Braunstein mit nahezu dem gleichen Gewicht von frisch
ausgeglühtem *Eisenoxyd* (caput mortuum). Vortheilhaft erwies
es sich, das chlors. Kali vor dem Gebrauch zu schmelzen.

G. T i s s a n d i e r (3) hat den *atmosphärischen Staub* zu be-
stimmen gesucht. Er fand:

Gewicht des in 1 cbm Pariser Luft enthaltenen Staubes :

Nach Tags zuvor gefallenem Regen (Juli 1870)	Nach acht Tagen trocknen Wetters (Juli 1872)	Unter normalen atmosphä- rischen Bedingungen Juni bis Juli 1870 April bis November 1872
—	—	0·0060 g
—	—	0·0075 „
0·0060 g	0·0230 g	0·0080 „

Bei Annahme der niedrigsten Zahl würde also eine über
das Marsfeld, welches 500000 qm Oberfläche hat, verbreitete
Luftschicht von 5 m Höhe 15 kg feste Materie enthalten. Als
ein Blatt geleimtes glattes Papier von 1 qm Fläche horizontal
der Luft ausgesetzt war und zwar auf einem ganz freien Dache
in 10 bis 15 m Höhe während einer ganz ruhigen Nacht, hatte
sich bis am folgenden Morgen (abgerechnet ein kleiner nicht zu
vermeidender Verlust) 0·0015 bis 0·0035 g Staub gesammelt.
Bei Annahme des Mittels 0·002 würden also auf eine Fläche

(1) Pogg. Ann. 151, 628. — (2) Dingl. pol. J. 211, 194. — (3) Compt.
rend. 73, 821; Dingl. pol. J. 212, 583; Chem. Centr. 1874, 813.

wie das Marsfeld in 12 Stunden 2 kg fallen. Die chemische Zusammensetzung des Staubes war :

Organische Materie, mit Flamme verbrennend	25 bis 34
Mineralische Materie (Asche)	75 bis 66
	<hr/>
	100 100.

Der in Wasser lösliche Theil der Asche enthielt Chlor, Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure (?). In dem in Salzsäure löslichen Theile fand sich Eisen, Kalk und Kieselerde.

F. Fischer (1) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Verunreinigungen der Flüsse* durch Industrie- und städtische Abfallstoffe und die *Gegenmittel* veröffentlicht.

W. Blyth (2) hat beobachtet, daß beim *Hindurchströmen von Wasser durch eiserne Röhren* der Gehalt des Wassers an organischen Substanzen abnimmt. Diese Beobachtung ist übrigens nicht neu. Vgl. Jahresber. f. 1873, 184.

J. Habermann und H. Weidel (3) haben *Analysen des neuen Trinkwassers der Stadt Wien* ausgeführt.

X. Landerer (4) fand bei einem starken Schneefall in Griechenland den Schnee am *Pyräus chlorhaltig* (von den in der Seeluft enthaltenen Salzen herrührend), während der Schnee in Athen chlorfrei war.

A. Gérardin (5) hat gefunden, daß das *Wasser artesischer Brunnen sauerstofffrei* ist, so lange es nicht mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt.

E. Sonstadt (6) glaubt ein *dem Osmium ähnliches Metall* in dem *Seewasser* aufgefunden zu haben. Seewasser wurde mit einer siedend heißen concentrirten Lösung von reinem jods. Kali versetzt, so daß das Ganze in der Kälte nahezu eine gesättigte Lösung von jods. Kali bildete und nach einigen Tagen der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe hatte der Luft ausgesetzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem, welchen

(1) Dingl. pol. J. 211, 200. — (2) Chem. News 30, 211. — (3) Dingl. pol. J. 212, 75. — (4) Russ. Zeitsch. Pharm. 1874, 165. — (5) Compt. rend. 78, 1704. Die Prüfung auf Sauerstoff geschah nach der im Jahresber. f. 1872, 875 angegebenen Methode. — (6) Chem. News. 39, 179.

schmelzender Platindraht verbreitet, mit Salzsäure behandelt entwickelte er freies Chlor. Der Niederschlag wurde in einer Retorte mit Salzsäure erhitzt, das Uebergehende in einer concentrirten Lösung von Schwefelammonium aufgefangen und der entstehende schwarze Niederschlag nebst dem ausgeschiedenen freien Schwefel abfiltrirt. Der Niederschlag bildete nach dem Trocknen und Glühen im Wasserstoffstrom ein schwarzes leichtes Pulver, welches im zugeschmolzenen Glasrohr auch bei den höchsten Temperaturen, welche das Glas ertragen konnte, sich nicht veränderte. Bei directer Berührung mit der Flamme verflüchtigte es sich sofort unter Verbreitung eines höchst unangenehm riechenden Dampfes, ohne jedoch die für Osmium charakteristische Flammenerscheinung zu geben. Von 2 l Seewasser wurde in den günstigsten Fällen 0.0124 g des Metallpulvers erhalten.

Zur Darstellung größerer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd verfährt J. Thomsen (1) folgendermaßen : Fein geriebenes Barymsuperoxyd oder das käufliche sogenannte Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, daß die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden und daß sich ein schwacher Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird dann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser krystallinisches Baryumhyperoxydhydrat ausgefällt, welches sich in verschlossenen Gefäßen im feuchten Zustande sehr lange unzersetzt aufbewahren läßt. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd wird das feuchte Barymsuperoxydhydrat in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Man kann die Concentration der Säure bis auf 1 Gwth. Schwefelsäurehydrat auf 5 Gwth. Wasser ohne Nachtheil steigern. Man sättigt die Säure bis auf eine ganz geringe Spur mit Barymsuperoxydhydrat, läßt absetzen, filtrirt und ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 78; Dingl. pol. J. 211, 228.

fernt den Rest der Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzufügen von verdünnter Barytlösung. Während das feuchte Baryumhyperoxydhydrat sich äußerst leicht mit Schwefelsäure umsetzt, ist die Wirkung dieser Säure auf getrocknetes, ja selbst auf verwittertes Hyperoxydhydrat nur äußerst langsam und unvollständig.

A. v. Schrötter (1) hat ein unter dem Namen „Eau fontaine de jeunesse golden“ im Handel vorkommendes Cosmeticum untersucht und gefunden, daß dasselbe *aus einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd* besteht. Es enthält 5·82 bis 5·97 Vol. disponibeln Sauerstoff. Der Fabrikant heist E. H. Thiellay.

Em. Schöne (2) hat Mittheilungen über das *atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd* gemacht. Er fand in den meisten bei Moskau gefallenen *Regen* und sehr häufig im *Schnee* Wasserstoffsuperoxyd. Unter 130 Proben Regenwasser fanden sich nur 4, bei denen es nicht gelang Reactionen zu erhalten, jedoch ohne Zweifel nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit vollständiger Sicherheit constatirt werden konnte. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds in den untersuchten Regen schwankte zwischen einem Fünfundzwanzigmilliontel und einem Milliontel oder zwischen 0·04 und 1 mg in 1 l; nur in 2 Fällen wurde mehr, in einem davon erheblich mehr als 1 mg in 1 l beobachtet. Was die *Art* des Regens betrifft, so kann man im Allgemeinen sagen, daß der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd desto geringer ist, je kleiner die Tropfen, in denen er fällt. Nebel und die feinen Regen, die sich aus ihm entwickeln, die rieselnden Landregen sind verhältnißmäßig arm, Platzregen und großtropfige sind vergleichsweise reich. Tritt nach längerem trockenem Wetter Regen ein, so ist der erste im Allgemeinen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 980. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1698.

weniger reich, als der darauf folgende. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in einem ununterbrochenen, längere Zeit dauern- den Regen nimmt häufig mit der Zeit ab, allein nicht selten wurde auch das Gegentheil beobachtet. Was die *Tageszeit* betrifft, zu welcher der Regen fällt, so konnte keine Beziehung derselben zur Menge des in ihm enthaltenen Hyperoxyds mit Sicherheit erkannt werden. In Bezug auf die *Windrichtung* ergab sich, daß die Regen, welche der zur vollen Herrschaft gelangte Aequatorialstrom bringt, weit reicher an Wasserstoffsuperoxyd sind, als diejenigen, welche sowohl zur Zeit des Conflictes des Aequatorialstromes mit dem Polarstrom, als auch dann, wenn letzterer die Oberhand erhalten hatte, fielen. Ferner ergab sich in Bezug auf die *Jahreszeit*, daß sowohl die absoluten als die relativen Mengen Wasserstoffsuperoxyd im Regen von der Zeit des Sommersolstitiums an bis zu derjenigen des Herbstäquinoc- tiums und darüber hinaus abnehmen. Was die *Gewitterregen* betrifft, so wichen zwar die absoluten Mengen des in den beiden Monaten Juli und August mit Gewitterregen einerseits und ge- wöhnlichem Regen anderseits zum Erdboden gelangten Wasser- stoffsuperoxyds wenig von einander ab, es übertraf dagegen der relative Gehalt an Hyperoxyd im Gewitterregen denjenigen im gewöhnlichen nicht unbeträchtlich. Die Menge, welche während vier Beobachtungsmonaten zum Erdboden (wenigstens in die Sammelgefäße) gelangte, betrug im Ganzen nur 62.9 mg auf 1 qm. — In *natürlichem Thau* und *Reif* fand Schöne niemals Wasserstoffsuperoxyd, woraus Er schließt, daß Thau und Reif mindestens weniger als ein Fünfundzwanzigmilliontel des Hyper- oxyds enthalten. Schöne untersuchte ferner noch *künstlichen Thau*, um die Frage aufzuklären, ob das Wasserstoffsuperoxyd auch *dampfförmig* in der Atmosphäre vorkomme. Der künst- liche Thau wurde durch einen unten geschlossenen, oben offenen Glascylinder, welcher mit Eisstücken und Wasser gefüllt war, condensirt. Es ergab sich, 1) daß der Gehalt an Wasserstoff- superoxyd im künstlich bei schönem Wetter bereiteten Thau oder Reif in einer ganz unverkennbaren Abhängigkeit von der *Tages-* und *Jahreszeit* steht; 2) daß in dem *Nachts* erhaltenen

Condensationsproduct in der Regel nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd vorkommen, die oft kaum oder gar nicht nachweisbar sind, in der Regel nur 0·04 bis 0·05 mg H_2O_2 in 1 l betragen und höchstens bis auf 0·09 mg (in mond hellen Sommernächten) steigen. In dem Maasse, als die Sonne sich über dem Horizont erhebt, steigt der Gehalt des Hyperoxyds in dem künstlich condensirten Thau. Das tägliche Maximum fällt jedoch nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, liegt vielmehr während des Juli's innerhalb der Nachmittagsstunden, zwischen 12 und 4 Uhr, wo es 0·4 mg H_2O_2 in 1 l betragen kann. In dem Maasse, als die Tage kürzer werden, rückt das Maximum nach dem Abende vor. Gegen die Nacht hin sinkt darauf wieder der Gehalt und das Minimum derselben fällt in die letzten Nachtstunden. 3) In Bezug auf die *Jahreszeit* hat sich ergeben, daß der durchschnittliche Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd im künstlichen Thau oder Reif in dem Maasse abnimmt, als die Tage kürzer werden. Ferner ist 4) die Menge Hyperoxyd im künstlichen Thau oder Reif desto größer, je höher die *Temperatur*, je weniger *bewölkt* der Himmel, je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative *Feuchtigkeit* in der Atmosphäre ist. Die vorstehenden Schlüsse beziehen sich nur auf den bei regenloser Zeit condensirten Thau oder Reif. Ein Regen, gleichviel ob er von einem Gewitter begleitet ist oder nicht, erniedrigt sofort sehr erheblich die Menge des H_2O_2 im künstlichen Thau. Der künstliche Reif verhält sich dem künstlichen Thau fast gleich. — Stellt man an einem hellen Sommernachmittage im Freien, gleichviel im Schatten oder in der Sonne, zwei Condensationsapparate neben einander auf, von denen der eine wie gewöhnlich an freier Luft steht, der andere aber zugleich mit einer flachen Schale mit reinem Wasser sich auf einer geschliffenen Glasscheibe unter einer Glasglocke befindet, so findet man, daß der auf letzterem sich condensirende Thau entweder keine, oder nur äußerst schwache Reactionen auf H_2O_2 giebt, während der an freier Luft sich niederschlagende vergleichsweise reichliche Mengen davon enthält. Daraus geht hervor, daß das Wasserstoffsuperoxyd sich nicht erst im Moment der Condensation bildet, son-

dem dampfförmig in der Atmosphäre enthalten ist. Nach Schöne's Berechnung ergibt sich, daß während der Beobachtungszeit durchschnittlich in 1 l Luft enthalten war 0·000000000407g H_2O_2 , oder 0·000000268 cbcm dampfförmiges H_2O_2 .

Th. Andrews (1) hat einen in der R. Soc. of Edinburgh gehaltenen Vortrag über die *Geschichte und Eigenschaften des Ozons* veröffentlicht.

Der *Apparat zur Erzeugung von Ozon durch Elektrizität von hoher Spannung* von W. Wright (2) ist schon im Jahresber. f. 1872, S. 167 beschrieben.

Gianetti und Volta (3) bedienen sich, wie schon früher W. Wright (4), einer Holtz'schen *Elektrisirmaschine zur Erzeugung von Ozon*. Bei Spitzenentladung beobachteten Sie die geringste Wirkung und als Maximum überhaupt bis jetzt einen Gehalt von 15 mg Ozon pro 1 l Gas. Das Ozon fanden sie bei 14 bis 20° nicht in Wasser löslich, auch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

W. Raduloitsch (5) hat Untersuchungen über die *Bildung des Ozons bei der Verbrennung* angestellt, um die hygienische Bedeutung verschiedener Beleuchtungsmaterialien festzustellen. Die Flammen brannten in einem Glaskolben mit abgesprengtem Boden und die sich bildenden Verbrennungsproducte passirten ein Glasrohr, in dem sich mit Stärkekleister und Jodkalium getränkte Papierstreifen befanden. Bei dem Verbrennen des Wachses, Stearins, des Magnesiums und des Petroleum (jedoch nicht in den gewöhnlichen Lampen) bildet sich Ozon. Ferner konnte Raduloitsch bei diesen Versuchen salpetrige Salze nachweisen.

Nach R. Böttger (6) bildet sich nicht allein bei der Zerlegung des Wassers durch Elektrolyse *Ozon*, sondern auch *bei dessen Entstehung*. Zerlegt man schwach angesäuertes Wasser durch

(1) Pogg. Ann. 153, 311. — (2) Pogg. Ann. 153, 162. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 471; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.). —

(4) Jahresber. f. 1872, 167. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1454 (Corresp.).

— (6) N. Rep. Pharm. 23, 372.

den elektrischen Strom, zerstört das am positiven Pol gebildete Ozon durch Hinzufügen einiger cbcm Aetzkalilauge und vereinigt dann die gebildeten Gase durch Annäherung einer brennenden Kerze, so wird Jodkaliumstärkepapier beim Hineinbringen in den Cylinder, welcher das Gasgemenge enthielt, gebläut.

Chas. T. Kinzgett (1) hat eine Abhandlung über *Ozon als Begleiter der Oxydation ätherischer Oele* veröffentlicht. Er bestimmte zunächst wie viel Sauerstoff die ätherischen Oele absorbiren, wobei Er theilweise Sauerstoff, theilweise Luft anwandte :

Angewandte Oele	Absorbirter Sauerstoff in cbcm	Anzahl der Tage	Täglich absorbirt in cbcm.
Bergamottöl	12 (Sauerstoff angewandt)	4	8
Wachholderöl	5 "	2	2.5
Cubebenöl	4 "	2	2
Naphta	25 "	33	0.7
Terpentinöl im Sonnensch.	220 "	6	36.6
" im Schatten	20 "	36	0.6
" "	10 (Luft angewandt)	14	0.75
Kamillenöl	6 (Sauerstoff angewandt)	11	0.55
Absoluter Aether	6.5 "	34	0.19
"	6.5 (Luft angewandt)	34	0.19

Benzin hatte während 40 Tagen gar keinen Sauerstoff absorbirt. In Bezug auf die Bildung von Ozon bei der Absorption resumirt Kinzgett Seine Resultate im Folgenden : Wenn sich Terpentinöl bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch Luft oder Sauerstoff oxydirt, so bildet sich ein Körper, der sowohl einige Reactionen des Ozons als auch des Wasserstoffsuperoxyds giebt, aber dennoch von beiden verschieden ist. Der Körper bläut Jodkaliumstärkekleister und giebt mit Chromsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die blaue Färbung. Er verträgt jedoch Temperaturen, bei welchen die erwähnten Körper schon zerstört werden. — Schaer (2) hatte früher gefunden, daß wenn Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser und viel Luft destillirt wird, das übergegangene Wasser Wasserstoffsuperoxyd

(1) Chem. Soc. J. [2] 18, 511. — (2) Jahresber. f. 1873, 190.

und das Oel Ozon enthält. Nach Kinz gett rühren jedoch die Reactionen der Destillate nicht von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, sondern von dem Terpinolmonohydrat $C_{10}H_{16}O \cdot H_2O$ her. Dasselbe bildet unter Abgabe von H_2O_2 den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und unter Abgabe von O das Hydrat $C_{10}H_{16}, H_2O$. Nach einer späteren Mittheilung (1) hat jedoch das Oxyd des Terpinols die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$.

J. Belluci (2) hat durch neue Versuche bestätigt, daß der von den Pflanzen im Sonnenlicht entwickelte Sauerstoff frei von Ozon ist. Er ließ aus einem Gasometer feuchte Luft, welche $\frac{1}{100}$ ihres Volums Kohlensäure enthielt, zu den unter einer Glocke befindlichen Pflanzen hinantreten. Die Luft passirte zuerst ein Rohr, welches zwei Streifen Jodkaliumstärkepapier enthielt, von welchem der eine vor Licht geschützt, der andere demselben ausgesetzt war. Ein eben solches Rohr mußte die aus dem Apparat austretende Luft passiren. Es war dann in beiden Röhren nur das dem Sonnenlicht ausgesetzte Papier gebläut (und zwar im ersten und zweiten Rohr gleich stark), während das andere unverändert blieb.

A. v. Löseke (3) hat mittelst eines Ozonometers nach Dr. Lender einige Beobachtungen über den Ozongehalt der Atmosphäre angestellt. Als Durchschnittsmittel für die einzelnen Monate ergaben sich für 1873 :

	Ozongrad	Temperatur	Regenmenge ¹⁾
Januar	9.85	— 0.40	—
Februar	9.90	— 2.00	—
März	9.30	+ 2.30	—
April	8.76	+ 4.30	—
Mai	8.45	+ 6.50	—
Juni	8.66	+ 11.90	7.06 cm
Juli	8.30	+ 14.00	5.98 „
August	8.32	+ 12.70	4.57 „
September	7.86	+ 8.50	6.95 „
October	8.55	+ 6.47	5.56 „
November	2.26	+ 1.45	5.59 „
December	5.60	— 1.70	1.48 „

¹⁾ Erst im Juni wurden die Regenmengen beobachtet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1653. — (2) Compt. rend. 76, 362. —

(3) Arch. Pharm. [8] 5, 427.

Ferner für das Winterhalbjahr das Mittel von 8.4, für das Sommerhalbjahr das von 7.5 und für den Tag das von 7.94. Der Ozongehalt in dem von mäßig hohen Gebäuden umgebenen Hofe war allemal um 2° niedriger; in Wohnzimmern und anderen Räumen, mochten die Fenster geschlossen, längere oder kürzere Zeit geöffnet sein, Topfpflanzen sich darin befinden oder nicht, konnte Ozon nicht nachgewiesen werden. Ein Zusammenhang zwischen Ozon und Windrichtung konnte nicht beobachtet werden.

Em. Schöne (1) hat Seine schon im Jahresber. f. 1873, S. 192 besprochene Abhandlung über *das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander* jetzt ausführlich mitgeteilt.

Auch L. Carius (2) hat Seine (3) Arbeit über *das Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff* ausführlich mitgeteilt. Durch eine große Anzahl genauer Versuche wurde auf's Neue nachgewiesen, daß eine Bildung von Wasserstoff-superoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Wasser nicht stattfindet, weder wenn dieselben allein zusammentreten, noch wenn zugleich Stickstoff vorhanden ist. Ebenso wurde sicher nachgewiesen, daß Stickstoff bei Gegenwart von Wasser und mittlerer Temperatur durch (elektrolytisch dargestelltes) Ozon nicht oxydirt und auch hier nicht Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird. Wird das Ozon durch elektrische Ladung dargestellt, so ergiebt freilich beim Durchleiten mit Stickstoff durch Wasser letzteres Reaction auf Salpetersäure, dieselbe rührt aber keineswegs von einer Oxydation des Stickstoffs durch Ozon her, sondern allein von der durch dunkle elektrische Entladung aus dem etwa 1 Proc. Stickstoff enthaltenden Sauerstoff gebildeten Untersalpetersäure, denn sie tritt auch dann ein, wenn man das Ozon allein, ohne Stickstoff zuzuleiten, mit Wasser zusammenbringt. Die Größe der Absorption des Ozons von Wasser wurde ebenfalls durch eine Versuchsreihe zu bestimmen gesucht.

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 87. — (2) Ann. Chem. Pharm. 174, 1.
— 3) Jahresber. f. 1873, 192.

Der Absorptionscoëfficient des Ozons ergab sich als Mittel aus 6 Versuchen zu 0.834 (0.720 bis 0.949) bei $+1^{\circ}$. Es ist jedoch noch nicht mit Sicherheit bei diesen Versuchen die Beendigung der Absorption erreicht worden, so daß die wirkliche Absorptionsgröße des Ozons vielleicht noch höher liegen kann, als die gefundene. Die Zerstörung des Ozons durch Wasser, welche Schöne (1) festgestellt hat, ist nach Carius' Versuchen bei 0° nur höchst unbedeutend. Die wässrige Lösung des Ozons ist schon bei sehr geringem Gehalt durch den so charakteristischen Geruch und Geschmack des Ozons ausgezeichnet, und schon bei einem Gehalt von gegen 5 Vol. Ozon in 1000 Vol. Wasser ist dieser Geruch so auffallend, daß derselbe dem geübten Chemiker eine Verwechslung von Ozonwasser mit einer Lösung von salpetriger Säure, Chlor, chloriger oder unterchloriger Säure fast ausschließt. Empfindliches Lackmuspapier wird von concentrirtem Ozonwasser rasch gebleicht, bei geringerem Ozongehalt zeigt sich aber vor der vollständigen Entfärbung ein eigenthümlicher Farbenton, der einer undeutlichen Röthung durch Säure ähnlich ist. Concentrirtes Ozonwasser giebt alle die bekannten auf Oxydation beruhenden Reactionen des gasförmigen Ozons. Thalliumoxydullösung bringt in verdünntem schwer, in concentrirtem Ozonwasser rasch die braune Fällung von Thalliumoxyd hervor. Die Bildung von Silbersuperoxyd gelang dagegen auch bei dem concentrirtesten Ozonwasser nicht sicher; es scheint, daß nur dann diese Reaction deutlich eintritt, wenn das Blattsilber in dem kleinen freien Raume des geschlossenen Gefäßes mit dem aus dem Wasser austretenden Gase in Berührung kommt. Mit ozonisirter Luft dargestelltes Ozonwasser enthielt reichlich Salpetersäure, dagegen keine salpetrige Säure und kein Wasserstoff-superoxyd.

Despretz hatte 1838 gefunden, daß der *Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels* mit aufsteigender Temperatur (110 bis 250°) ziemlich regelmäfsig abnimmt. H. Kopp (2)

(1) Jahresber. f. 1873, 192. — (2) Jahresber. f. 1855, 42.

fand die Ausdehnung zwischen 126 und 152° gleichförmig und von Despretz' Angaben abweichend. G. Pisati (1) hat nun den Ausdehnungscoefficienten des geschmolzenen Schwefels (113 bis 300°) nach zwei Methoden (Dilatometer und Gewichtsthermometer) auf's Neue bestimmt. Er findet den Coefficienten bis 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äusserst wenig abnehmend; zwischen 150 und 160° erfolgt eine rasche und sehr bedeutende Abnahme, während er zwischen 160 und 300° wieder wächst, aber so langsam, daß bei 300° der Werth von bei 150° noch nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coefficienten sind etwa um $\frac{1}{5}$ kleiner als die von Despretz und (zwischen 126 und 152°) um $\frac{1}{20}$ gröfser als die von H. Kopp bestimmten.

Den *Schmelzpunkt* fand Pisati bei 113 bis 113·5 (corr.) und *das spec. Gewicht* des krystallisirten Schwefels = 2·0748 bei 0° verglichen mit Wasser von 4°.

F. Sestini (2) hat eine Mittheilung über den *Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung mittelst Destillation* veröffentlicht. Die Angabe der Bergleute in der Romagna, „daß der Gyps den Schwefel auffresse“, erklärt sich nach Sestini's directen Versuchen dadurch, daß Gyps und destillirender Schwefel sich zu SO₂ und CaS umsetzen :



Bei der Schmelztemperatur des Schwefels erfolgt diese Reaction nur in geringem Mafse und an und für sich würde sie bei dem sogenannten Calcaronebetrieb keinen bedeutenden Schwefelverlust veranlassen. Der Verlust wird aber durch den Umstand vergrößert, daß die Austreibung und Verflüchtigung des Krystallwassers des Gypses eine Wärmemenge absorbirt, welche durch verbrennenden Schwefel geliefert werden muß. Wird Schwefel unter gleichen Umständen über Gyps und über Cal-

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 29; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 361 (Corresp.).
— (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1295 (Corresp.).

einmcarbonat abgetrieben, so läßt letzteres nach Sestini's Versuchen weit mehr Schwefelcalcium entstehen, als ersterer.

W. Ramsay (1) theilt einige nichts Neues enthaltende Beobachtungen über *Wasserstoffsupsulfid* mit.

R. Schneider (2) hat Seine Untersuchungen (3) über *Schwefelsalze* fortgesetzt und beendet. Er beschreibt 1) *Schwefelkalium-Schwefelindium*.^a Es wird 1 Th. Indiumoxyd (von Th. Schuchardt aus Görlitz bezogen) mit 6 Th. reiner Potasche und 6 Th. Schwefel auf das innigste zusammengerieben und das Gemenge anfangs bei mäßiger, später bei verstärkter Hitze über der Gebläselampe 8 bis 10 Minuten in Fluß erhalten. Die erkaltete Schmelze zeigt sich von zahllosen, licht hyacinth-rothen Krystallblättchen ganz erfüllt. Diese bleiben bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser zurück und werden nach dem Auswaschen ohne Weiteres völlig rein erhalten. Diese Verbindung, das Kaliumindiumsulfid, hat die Zusammensetzung K_2S, In_2S_3 ($In = 113.4$, $K_2S, 3InS$ wenn $In = 75.6$) und entspricht also der Thalliumverbindung K_2S, Tl_2S_3 . Es bildet hyacinthrothe, ziemlich lebhaft glänzende, quadratische Blättchen, meist sehr scharf ausgebildet und häufig zu fächerförmigen oder rosettenartigen Gruppen mit einander verwachsen; in ganz dünnen Schichten mit röthlichgelber Farbe durchscheinend. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig und geben an Wasser nichts Lösliches ab. Sie können bei Luftabschluss selbst bis zum Glühen erhitzt werden, ohne zu schmelzen und ohne einen Verlust an Schwefel zu erfahren, erscheinen aber nach dem Erkalten etwas dunkler als zuvor. Bei Luftzutritt erhitzt verwandeln sie sich, obschon nur langsam, in ein in der Hitze rothbraunes, nach dem Erkalten gelbbraunes Pulver, dem durch Wasser viel schwefels. Kali, aber kein Indium entzogen wird. In Wasserstoff kann die Verbindung ohne Zersetzung bis zum Rothglühen erhitzt werden. Durch Säuren

(1) Chem. Soc. [2] 12, 857. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 209 u. 10, 55; Pogg. Ann. 151, 487 u. 153, 588 und Jubelbd. 1874, 158; N. Rep. Pharm. 22, 358 u. 509. — (3) Jahresber. f. 1873, 195.

wird sie mit großer Leichtigkeit zersetzt, mit verdünnten Säuren scheidet sich gelbes Schwefelindium ab, mit starken Säuren geht alles in Lösung. Mit einer wässerigen Lösung von salpeters. Silber bildet sich, ohne daß die Kryställchen ihren Glanz und ihre Form verändern, schwarzes *Schwefelsilber-Schwefelindium* $\text{Ag}_2\text{S}, \text{In}_2\text{S}_3$:



Schwefels. Kupferoxyd, schwefels. Thalliumoxydul und salpeters. Blei wirken nicht auf das Kalium-Indiumsulfid ein. — *Schwefelnatrium-Schwefelindium*. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Indiumoxyd, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel über der Gebläselampe entsteht eine fast homogene Schmelze von rothbrauner Farbe. Dieselbe löst sich beim Behandeln mit kaltem destillirtem Wasser klar mit gelbbrauner Farbe, die Lösung trübt sich aber nach kurzer Zeit und läßt eine große Menge eines schmutzig-weißen, ziemlich voluminösen, flockigen Pulvers fallen, nicht unähnlich frisch gefälltem Schwefelzink. Dieses Pulver ist das Hydrat des Natrium-Indiumsulfids. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserbade hat es die Zusammensetzung : $\text{Na}_2\text{S}, \text{In}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei stärkerem Erhitzen wird leicht die wasserfreie Verbindung erhalten. — Der weiße Niederschlag, der in weinsäurehaltigen, mit Ammoniak übersättigten Indiumsulfidlösungen durch Schwefelammonium entsteht, ist nach Schneider vielleicht nicht wie gewöhnlich angenommen wird Indiumhydrosulfid, sondern Ammonium-Indiumsulfid. 3) *Schwefelkalium-Schwefelnickel*. Man schmilzt zur Darstellung dieser Verbindung 1 Theil krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxydul mit 9 Theilen reinem kohlensaurem Kali und 9 Theilen Schwefel über der Gebläselampe zusammen, hält die Masse etwa 8 bis 10 Minuten bei Rothglühhitze in Fluß und behandelt die erkaltete Schmelze mit kaltem luftfreiem Wasser. Dabei bleibt die neue Verbindung in der Form speisgelber, metallglänzender Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop theils sechseitig und dann häufig in der Richtung dreier von den abwechselnden Ecken nach dem Mittelpunkte des Sechsecks laufenden Linien

zerrissen, theils rautenförmig und dann nicht selten schnurartig an einander gereiht erscheinen. Nach dem Auswaschen mit luftfreiem Wasser, dann mit Alkohol, Abpressen zwischen Fließpapier und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum oder im Strom von trockener Kohlensäure ergab die Verbindung die Zusammensetzung $K_2S, 8NiS$ ($Ni = 58$). Das Sulfid verändert sich in Berührung mit Luft und Wasser sehr leicht, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verliert es nur $\frac{1}{4}$ seines Schwefelgehaltes. Da das Einfach-Schwefelnickel selbst beim Glühen nicht durch Wasserstoff reducirt wird, und da nicht anzunehmen, daß es in Verbindung mit Schwefelkalium leichter als für sich reducirt werden sollte, so kommt der Verbindung wohl die Formel $\left. \begin{smallmatrix} K_2S \\ Ni_8S \end{smallmatrix} \right\} NiS_8$ zu, so daß sie also mit dem schönen Palladiumsalz $\left. \begin{smallmatrix} K_2S \\ Pd_8S \end{smallmatrix} \right\} PdS_8$ (1) gleich zusammengesetzt ist. Schmilzt man schwefels. Nickeloxydul anstatt mit Potasche und Schwefel mit Soda und Schwefel (im Verhältniß von 1 : 6 : 6) zusammen, so erhält man beim Behandeln mit Wasser Krystallblättchen, die der beschriebenen Kaliumverbindung ähnlich, von etwas dunklerer Farbe, nach dem Trocknen fast schwarzbraun sind. — Die Darstellung von *Schwefelkalium-Schwefelkobalt*, wenigstens im reinem Zustande, gelang nicht. Beim Zusammenschmelzen von metallischem Kobalt (oder Kobaltchlortür) mit Potasche und Schwefel und Behandlung der Schmelze mit Wasser scheiden sich zwar ziemlich zahlreiche weißgraue, lebhaft glänzende hexagonale Blättchen ab, die ein Schwefelsalz zu sein scheinen, doch ist denselben immer eine große Quantität eines grauen Pulvers beigemengt, von welchem sie sich nicht durch Schlämmen trennen lassen. Beim Zusammenschmelzen von Kobaltchlortür mit Soda und Schwefel entsteht mit Leichtigkeit ein sehr reines *Anderthalb-Schwefelkobalt* Co_2S_3 . Es bildet licht eisengraue Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop

(1) Jahresber. f. 1870, 229.

bisweilen wie zerrissene und zerklüftete Sechsecke erscheinen, meistens aber eine unregelmäßige Begrenzung zeigen. Sie werden von Salzsäure nur wenig und selbst von Königswasser nur langsam angegriffen. Nach der Angabe von Fellenberg (1), (Erhitzen eines Gemenges von kohlen. Kobaltoxydul, Schwefelblumen und kohlen. Kali bis zur stärksten Weißgluth) konnte das Anderthalb-Schwefelkobalt nicht rein erhalten werden.

4) *Schwefelnatrium-Schwefelmangan*. Eine solche Verbindung wurde schon früher vielleicht von Berthier (2), sicher ein Schwefelkalium-Schwefelmangan von Völker (3) dargestellt. Letzterer erhielt sie beim Zusammenschmelzen von 1 Th. MnSO_4 mit $\frac{1}{5}$ Th. Kienrufs, 3 Th. K_2CO_3 und 3 Th. S in Form dunkelrother Krystallblättchen von der Zusammensetzung K_2S , 3 MnS . Schneider erhielt das Schwefelnatrium-Schwefelmangan beim Zusammenschmelzen von 1 Th. kryst. MnSO_4 , 6 Th. Na_2CO_3 und 6 Th. S bei heller Rothgluth als lichtfleischfarbene, zarte glänzende Kryställchen, welche beim Behandeln mit luftfreiem Wasser zurückblieben. Die zur Oxydation leicht geneigte Verbindung hatte nahezu die Zusammensetzung Na_2S , 2 MnS . Ein derselben analoges Schwefelkalium-Schwefelmangan darzustellen gelang nicht. Schmilzt man 1 Th. MnSO_4 , 12 Th. K_2CO_3 und 12 Th. S zusammen, so erhält man ganz reines, von jeder Beimengung freies *Schwefelmangan* als lebhaft grünes krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als ein Aggregat von Nadeln erscheint, die häufig baumartig mit einander verwachsen sind. Das Schwefelmangan muß unter Wasserstoff getrocknet werden.

5) *Siebensechstel-Schwefelthallium*. Schmilzt man ein inniges Gemenge von einem Theil Thalliumsulfat, 6 Th. trockener Soda und 6 Th. Schwefel über der Gebläselampe zusammen, so resultirt eine Schmelze, die nach dem Erkalten rothbraun und ganz homogen erscheint. Beim fortgesetzten Behandeln mit Wasser liefert dieselbe ein gelbes Pulver, das sich

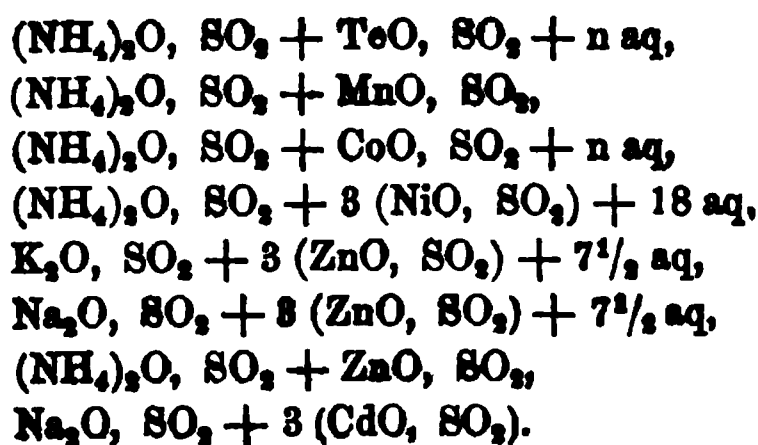
(1) Pogg. Ann. 50, 73. — (2) Ann. chim. phys. 22, 274. — (3) Ann. Chem. Pharm. 59, 85.

allmählich in ein Haufwerk voluminöser Flocken verwandelt und eine gelbe thalliumfreie Lösung. Das gelbe Pulver verlor bei anhaltendem Auswaschen mit Wasser alles Schwefelnatrium und erwies sich als Siebensechstel-Schwefelthallium Tl_6S_7 . Es bildet sich wahrscheinlich durch Zersetzung eines erst entstandenen Natriumthalliumsulfür-Thalliumsulfids $\text{Na}_2\text{S}, \text{Tl}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}, \text{Tl}_2\text{S}_3$. Dieses nimmt zuerst Wasser auf, das beobachtete gelbe Pulver ist wahrscheinlich dieses Hydrat, und giebt dann allmählich alles Schwefelnatrium ab, so daß $\text{Tl}_2\text{S}, 2 \text{Tl}_2\text{S}_3 = \text{Tl}_6\text{S}_7$ zurückbleibt. Diese Verbindung bildet ein dunkelbraunes, amorphes, glanzloses Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig ist. Bei Luftabschluß erhitzt schmilzt es anfangs ohne Schwefel zu verlieren und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen, am besten im Wasserstoffstrom, verliert es Schwefel und geht in Thalliumsulfid Tl_2S über. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. trockenem gefälltem Schwefelblei, 6 Th. trockener Potasche und 6 Th. Schwefel bei heller Rothgluth zusammen, so erhält man beim Ausziehen mit Wasser *Schwefelblei* PbS als ein bläulich-graues, vollkommen gleichmäßiges Krystallpulver. Uuter dem Mikroskop zeigten sich die Krystalle durch Aneinanderlagerung kleiner regulärer Octaëder gebildet. Spec. Gew. = 6.77. — Zum Schluß giebt Schneider eine Uebersicht über die von ihm dargestellten Schwefelsalze und bespricht ihre allgemeinen Eigenschaften.

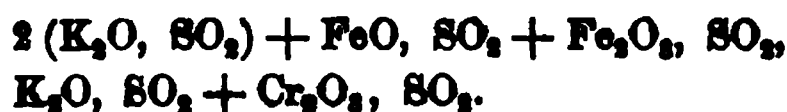
E. Berglund (1) hat eine Untersuchung über die *Doppelsalze der schwefligen Säure veröffentlicht*. Die neu beschriebenen schwefligsauren Salze werden in der Abhandlung in zwei Gruppen getheilt: gewöhnliche Doppelsalze und gepaarte Verbindungen der schwefligen Säure. Zu jener Reihe zählen die Alkalisalze mit Eisen, Zink u. s. w., zu dieser die Verbindungen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 469 (Corresp.).

des Kobaltoxyds. Von Doppelsulfiden mit Monoxyden werden folgende beschrieben :



Es sind sämmtlich mehr oder minder deutlich krystallinische Fällungen, gewöhnlich durch Uebersättigen eines Salzes des betreffenden Metalles mit Alkalisulfit erhalten. Am besten krystallisirt *das Nickelsalz* (in grünen Nadeln). *Das Kobaltsalz* ist rosenroth, undeutlich krystallinisch und oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Von *Sesquioxyden* wurden noch einige basische Salze erhalten :



Ganz anderer Art und wie schon erwähnt unter der Bezeichnung gepaart als besondere Klasse unterschieden sind endlich die Doppelsalze des Kobaltoxyds. Die allgemeine Formel dieser Salze, die sich am einfachsten „*kobaltschweflige. Salze*“ benennen lassen, ist :

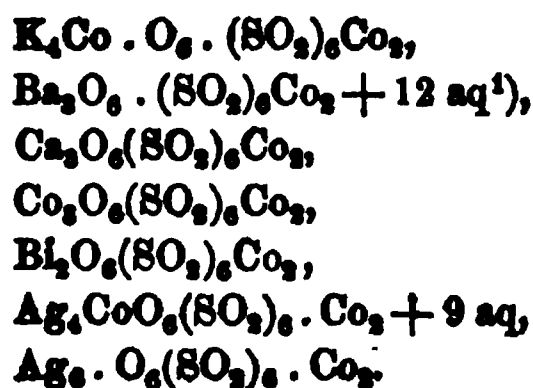


oder atomistisch geschrieben :



Der Ausgangspunkt ist das *Ammoniumkobaltosummsalz* : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 + 2 \text{CoO}, \text{SO}_2 + \text{Co}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_2$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2\text{O}_6(\text{SO}_2)_6\text{Co}_2 + 14 \text{ aq}$. Das Salz entsteht, wenn die ammoniakalische, an der Luft braun gefärbte Lösung eines Kobaltsalzes (Chlorid oder Acetat) mit schwefliger Säure gesättigt wird. Das Salz scheidet sich schon während der Einleitung des Gases als undeutlich krystallinische gelbliche Fällung aus. Das Gelingen des Versuchs beruht in hohem Grade auf dem richtigen Abpassen des Oxydationsgrades der Lösung. Bei länger fortgesetzter Oxy-

dation, wie es schien, wurde aus der Mutterlauge ein ammoniakreicheres Salz erhalten : $(\text{NH}_4)_4\text{CoO}_4(\text{SO}_3)_6$, $\text{Co}_2 + 8 \text{ aq.}$ Es bildet kleine, scharf ausgebildete rhombische Krystalle von brauner Farbe. Es ist wie das vorige kaum in Wasser, bei feiner Vertheilung leicht in Säuren löslich. Es wurden noch die Salze untersucht :



1) Die anderen Salze enthalten auch Wasser, dasselbe ist aber nicht bestimmt.

Die kobaltschweflige Säure $\text{H}_6\text{O}_6, (\text{SO}_3)_6\text{Co}_2$, die allerdings beim Lösen in stärkeren Säuren als solche abgeschieden werden muß, läßt sich jedenfalls nicht in fester Form erhalten. Die kobaltschwefligs. Salze bieten nach Berglund ein Analogon zu den kobaltsalpetrigs. Salzen.

A. Michaelis und O. Wagner (1) haben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aus Chlorschwefel und Alkohol dargestellten Schwefligsäure-Aethyläther *Aethoxyl-Thio-*

nylchlorür $\text{SO}^{\text{OC}_2\text{H}_5}_{\text{Cl}}$ dargestellt :



Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich und wird erst gegen Ende durch Erwärmen unterstützt. Das Aethoxyl-Thionylchlorür ist eine farblose, bei 122° siedende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Es ist isomer mit dem Chloride der Aethylsulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$, welches bei 171° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1078.

Das Chlorid bildet sich auch, obgleich nur in kleiner Menge, wenn man Alkohol mit schwefliger Säure sättigt, Salzsäure einleitet und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es wird merkwürdiger Weise von Phosphorpentachlorid bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht angegriffen, erhitzt man jedoch damit im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so bildet sich Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür:



Da sich nach Carius (1) aus Thionylchlorür und Alkohol Schwefligsäure-Aethyläther bildet und in diesem beide Aethylgruppen nach einander durch Chlor ersetzt werden können, so ist es unzweifelhaft, daß dieser Aether die Constitution $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ besitzt.

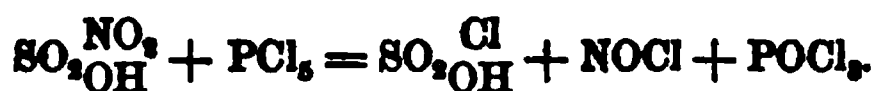
F. M. Raoult (2) hat gefunden, daß *concentrirte Schwefelsäure* bei Zusatz einiger Stückchen *Retortenkohle* ganz *regelmäßig* und *ohne Stößen siedet*. Die Kohle wird fast gar nicht angegriffen, indem z. B. 4.567 g Kohle nach achtstündigem Kochen mit Schwefelsäure nur um 0.066 g abgenommen hatten. Die überdestillirte Säure enthält in 1 l etwa 20 cbcm schweflige Säure, von welcher sie durch einen hindurchgeleiteten Strom von trockener Luft befreit werden kann.

Nach Versuchen von Is. Pierre und Ed. Puchot (3) liegt für das *Schwefelsäuredihydrat* der Schmelz- und der Erstarrungspunkt bei 7.5°; doch findet leicht Ueberschmelzung statt. Es gaben 3 Th. krystallisirtes Hydrat und 8 Th. Schnee eine Abkühlung auf — 26.25°, während bei Anwendung der gleichen Menge flüssiger Säure nur — 19.5 erreicht wurden. Durch Abkühlen einer Schwefelsäure, deren Wassergehalt zwischen 1 und 2 Aeq. betrug (63° B.), krystallisirte ein Theil und die abgegossene Flüssigkeit zeigte eine höhere Concentration.

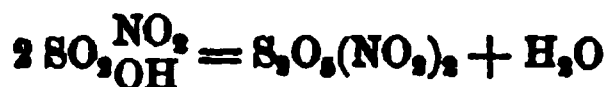
(1) Jahresber. f. 1859, 87. — (2) Compt. rend. 79, 1262. — (3) Ann. chim. phys. [5] 2, 164; Compt. rend. 79, 940; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 291; Dingl. pol. J. 212, 441.

Eine verdünntere Säure zeigte keine Krystallisation bei Abkühlung auf -8 bis -10° , selbst wenn kleine Krystalle von Dihydrat eingebracht wurden.

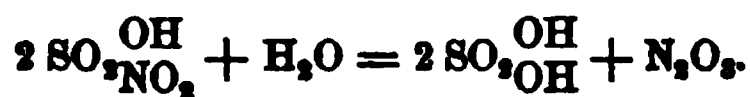
A. Michaelis und O. Schumann (1) haben *Phosphor-pentachlorid* auf *Bleikammerkrystalle* einwirken lassen, um die *Constitution* derselben als Nitroverbindung der Schwefelsäure SO_2NO_2 zu bestätigen. Die Einwirkung geht nach der Gleichung vor sich :



Gleichzeitig bildet sich noch Nitrosulfonsäureanhydrid $\text{S}_2\text{O}_5(\text{NO}_2)_2$. Diefes entsteht durch Zerfallen eines Theils der Bleikammerkrystalle durch die entwickelte Wärme. Michaelis und Schumann haben nämlich nachgewiesen, daß *die Bleikammerkrystalle beim Erhitzen* zunächst nach der Gleichung zerfallen :



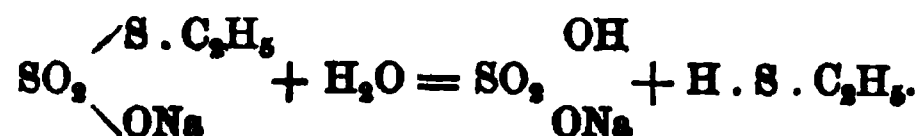
und daß dann durch das gebildete Wasser ein weiteres Molekül der Bleikammerkrystalle zersetzt wird :



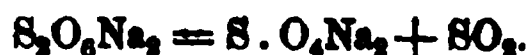
H. Bunte (2) hat *äthylunterschweflgs. Natron* dargestellt. Erwärmt man Aethylbromid (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von unterschweflgs. Natron (1 Mol.) am Rückflusskühler, so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man verdampft die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei dünner, seidenglänzender, sechseitiger Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ ergaben. Die neutrale wässerige Lösung des äthylunterschweflgs. Natrons zersetzt sich selbst beim Erhitzen auf dem kochendem Wasserbad

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1075. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 646.

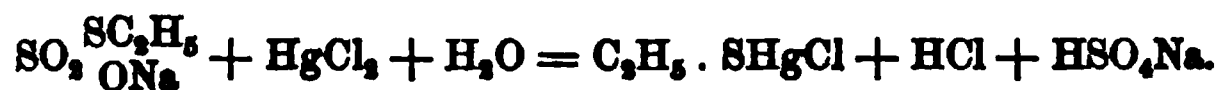
nur wenig, versetzt man dieselbe aber mit einer geringen Menge Salzsäure, so tritt rasch Zersetzung ein, der Geruch nach Mercaptan wird bemerkbar und es läßt sich Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisen :



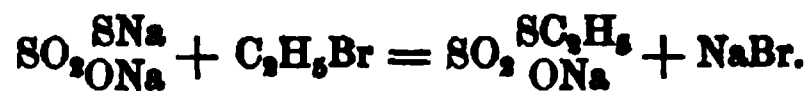
Erhitzt man das trockene Salz längere Zeit bei 100°, so bildet sich dithions. Natron, unterwirft man das Salz im Schwefelsäurebade der Destillation, so erhält man unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure ein farbloses Destillat von Zweifach-Schwefeläthyl :



Mit salpeters. Silber und Blei sowie mit Quecksilberchlorid erhält man schwerlösliche Niederschläge. Der Niederschlag mit letzterem Reagens geht beim Erwärmen rasch in die bekannte Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{Hg}-\text{Cl}$ über, während sich Schwefelsäure in Lösung befindet :



Von Salpetersäure wird das Salz leicht oxydirt, indem sich Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure bilden. — Aus der Bildung des äthylunterschweflign. Salzes geht hervor, daß Odling's Formel für das unterschweflign. Natron $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{SNa} \\ \searrow \text{ONa} \end{array}$ die richtige ist, so daß die Bildung nach der Gleichung erfolgte :



W. Spring (1) hat *Untersuchungen über die Polythionsäuren* mitgetheilt. Behandelt man schwefels. Ammoniak, welches in diesem Fall einfach als neutral gemachte und deshalb beständigere Producte liefernde Schwefelsäure betrachtet werden kann, mit Phosphorsulfid, so findet beim Erhitzen Einwirkung statt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1157.

es sublimiert neben etwas Mehrfach-Schwefelammonium viel unterschweifigs. Ammoniak, während sich im Rückstand neben Phosphorverbindungen bisweilen etwas trithions. Ammoniak befindet. Da der Schwefelphosphor gewöhnlich Sauerstoff des Wasserrestes durch Schwefel ersetzt, so glaubt Spring annehmen zu dürfen, das als Hauptproduct auftretende unterschweifigs. Ammoniak sei aus der Schwefelsäure durch normale Reaction entstanden. Unterschweifigs. Ammoniak läßt sich nach dem Trocknen, wenn auch unter Dissociation, sublimiren. — Durch directes Zusammentretenlassen von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstand kein unterschweifigs. Ammoniak, sondern ein krystallisirbarer, bis jetzt nicht näher untersuchter Körper. Die Synthese des unterschweifigs. Ammoniaks gelingt dagegen leicht, wenn man zunächst Schwefelsäureanhydrid mit Ammoniak vereinigt und das gebildete sogenannte sulfamins. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt. — Das oben erwähnte Auftreten von trithions. Ammoniak bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf schwefels. Ammoniak kann durch ein Zerfallen des unterschweifigs. Ammoniaks gedeutet werden :



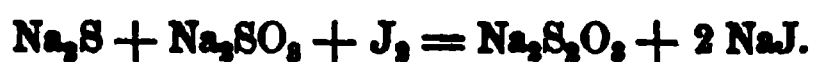
Dafs die unterschweifigs. Salze in dieser Weise zerfallen können, geht daraus hervor, dafs durch Kochen der Doppelsalze der unterschweifigen Säure, z. B. des Bleikalium-, des Silberkalium- und des Quecksilbernatriumhyposulfits mit Wasser sich Schwefelmetall ausscheidet und trithions. Salz in Lösung geht :



Aus dem Quecksilbernatriumhyposulfit wurde in dieser Weise das bisher unbekannte *trithions. Natron* erhalten. Bei allen diesen Zersetzungen tritt sehr bald eine Grenze ein und nur wenn man das gebildete Metallsulfid durch Filtration entfernt, schreitet bei erneuertem Kochen die Reaction weiter fort. Die *Trithionsäure* ist also ein der unterschweifigen Säure entsprechendes Sulfanhydrid :



Spring hat ferner durch Behandeln eines Gemenges von zwei verschiedenen schwefelhaltigen Salzen mit Jod *synthetisch polythions. Salze* dargestellt. Läßt man auf eine Lösung, die äquivalente Mengen von Schwefelnatrium und schweflgs. Natron enthält, die berechnete Menge von Jod einwirken, so entsteht unterschweiflgs. Natron :



Behandelt man ein Gemenge von schweflgs. Natron und unterschweiflgs. Natron mit Jod, so wird trithions. Natron gebildet :



Jod und schweflgs. Salz giebt nur Sulfat und kein dithions. Salz. Umgekehrt lassen sich die Polythionsäuren durch Natriumamalgam in einfachere Verbindungen spalten. *Unterschweiflgs. Natron* spaltet sich in Schwefelnatrium und schweflgs. Natron :



Dafs diese Reaction nicht auf einfacher Entschwefelung beruht, scheint Spring aus der Bildung eines Doppelsalzes der schwefligen Säure bei Einwirkung von Natrium auf unterschweiflgs. Kali hervorzugehen :



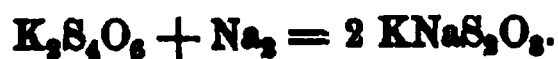
Dithions. Natron wird von Natriumamalgam nur langsam angegriffen, aber allmählich tritt Spaltung ein und es wird schweflgs. Natron gebildet :



Trithions. Salze spalten sich unter lebhafter Einwirkung und bei glatt verlaufender Reaction in unterschweiflgs. und schweflgs. Salze :



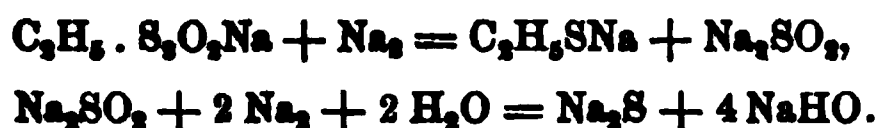
Tetrathions. Salze werden etwas weniger energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft eben so glatt, wie vorher :



Behandelt man ein Gemenge von Mercaptan und schwefligs. Natron mit Jod, so entsteht das von Bunte (1) beschriebene *äthylunterschwefligs. Natron*. Beim Behandeln dieses Salzes mit Natriumamalgam spaltet es sich wieder in seine Componenten :



Behandelt man Aethylsulfonchlorid mit Schwefelnatrium, so entsteht *äthylhyposulfonigs. Natron* $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$. Läßt man auf dieses Salz Natriumamalgam einwirken, so findet leicht Spaltung statt. Der Vorgang geht vielleicht nach folgender Gleichung vor sich :



Behandelt man das Salz $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ mit PCl_5 , so entsteht schon in der Kälte ein wenig beständiges *Chlorid*, welches beim Erhitzen rasch nach der Gleichung zerfällt :

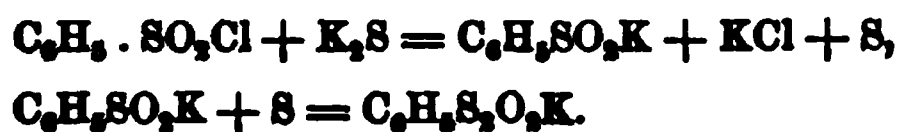


Auch das Salz $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ wird von PCl_5 angegriffen, unter Bildung eines beständigeren Chlorids $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{OCl}$. Dasselbe zersetzt sich indessen beim Erhitzen und selbst in der Kälte langsam unter Abscheidung von Schwefel.

Blomstrand (2) hatte als Beweis dafür, *dass in der unterschwefligen Säure ein sechs- und zweiwerthiges Schwefelatom angenommen werden müsse*, die Bildung von Toluolunterschwefligsäure aus Toluolsulfonsäurechlorid und Schwefelkalium angeführt :



Nach W. Spring (3) geht die Bildung dieser Säure aber so vor sich, *dass sich zuerst Schwefel abspaltet und dieser dann von der gebildeten Toluolschwefligensäure gelöst wird* :



(1) Dieser Bericht S. 201. — (2) Jahresber. f. 1870, 725. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1157.

C. Rammelsberg (1) hat nachgewiesen, *dass Schwefel und Selen isomorph sind*. Macht man nämlich Mitscherlich's Horizontalzone der aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff erhaltenen Selenkrystalle zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche, Mitscherlich's basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so bleiben die Parameterverhältnisse der Flächen sehr einfach und man erhält $a : b : c = 0.99 : 1 : 1.27$ und den Axenwinkel $= 89^{\circ}15'$. Nun sind nach Mitscherlich's Bestimmungen diese Werthe beim zwei- und eingliedrigen Schwefel $= 0.99 : 1 : 1.00$ und $84^{\circ}14'$, die Axen a bei beiden Elementen so nahe gleich, dass das verticale rhombische Prisma beider nur um $2'$ differirt, während die Axen c sich $= 4 : 5$ verhalten. Schwefel und Selen sind mithin isomorph. — Geschmolzenes Selen liefert nach dem Erstarren bekanntlich amorphes Selen, welches bei 90° in graues metallisches Selen sich verwandelt. Ersteres ist in Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso wie die aus der Lösung erhaltenen Krystalle, letzteres nicht. Die concentrirte dunkelrothe Auflösung von Selenkalium oder Selennatrium scheidet an der Luft eine schillernde Haut von blätterigen schwarzen mikroskopischen Selenkrystallen aus. Auch sie sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Während das Vol.-Gew. des amorphen Selens $= 4.30$, das des rothen krystallisirten $= 4.46$ bis 4.51 ist, hatten Graf Schaffgotsch (2) für das graue 4.80 , Hittorf (3) und Mitscherlich (4) für das schwarze dieselbe Zahl gefunden, was Letzteren bewog, beide für identisch zu erklären. Neumann hat gelegentlich der specif. Wärme des Selens das Vol. des grauen viel geringer, zu 4.40 angegeben und dies veranlasste Rammelsberg zur Wiederholung der früheren *Bestimmungen über Vol.-Gew. und Löslichkeit der Selenmodificationen*. Die Angaben über die Löslichkeit derselben sind dadurch bestätigt; bloß das Verhältniß von Selen zu Schwefelkohlenstoff

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 669; Berl. Acad. Ber. 1874, 188; Pogg. Ann. **152**, 151. — (2) Jahresber. f. 1853, 829. — (3) Jahresber. f. 1851, 819. — (4) Jahresber. f. 1855, 314.

scheint veränderlich, insofern 1 Th. von jenem bei 20° in 1376, 2464, 3746 Th. des letzteren gefunden wurde. Amorphes Selen hat ein Vol.-Gew. von nahezu 4.30, graues metallisches als Mittel vielfacher Wägungen = 4.50, schwarzes blätteriges = 4.80. Neumann's Angabe für das graue ist dadurch bestätigt; das graue und schwarze sind also nicht identisch und wir kennen somit vier Modificationen:

	Vol.-Gew.	
1) amorph	4.3	roth, löslich
2) zwei und eingliedrig krystallisirtes	4.46 bis 4.5	roth, löslich
3) körniges	4.4 bis 4.5	grau, unlöslich
4) blätteriges	4.8	fast schwarz, unlöslich.

Die erste und zweite gehen bei 90° bis 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

L. F. Nilson (1) theilt eine schon früher von O. Peterson (2) zur *Verarbeitung von Selenschlamm* angewandte Methode mit. Nach dieser, welche nach Nilson's Ansicht von allen angegebenen Methoden die zweckmässigste, wird das Selen mit Cyankalium in Lösung gebracht. Man bekommt für 2 Th. verbrauchten Cyankaliums ungefähr 1 Th. Selen und braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit der ziemlich concentrirten Cyankaliumlösung bei 80 bis 100° zu digeriren, bis eben die rothe Farbe desselben in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, bis Chlorwasserstoffsäure keine röthliche Opalisirung mehr hervorbringt, die Flüssigkeit zu filtriren und das Selen durch Salzsäure zu fällen. Das abgeschiedene Selen enthält nur wenig Kupfer und Eisen und möglicherweise auch Spuren von Quecksilber. Es wird davon nach bekannter Art, durch Darstellung von seleniger Säure, Sublimation derselben und Ausfällen mit schwefliger Säure befreit.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1719. — (2) Jahresber. f. 1873, 214.

L. F. Nilson (1) hat eine Untersuchung über *selenigsaure Salze* veröffentlicht. Es wurden dargestellt :

$\text{SeO}_3\text{K}_2 + x \text{H}_2\text{O}$	Sehr zerfließliche Prismen.
SeO_3KH	Sehr hygroskopische Prismen.
$\text{SeO}_3\text{KH} + \text{SeO}_3\text{H}_2$	Glänzende Prismen, an der Luft unveränderlich.
$\text{SeO}_3\text{Na}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	Kleine Nadeln oder große vierseitige Prismen.
SeO_3Na_2	Tetragonale Prismen. Entsteht beim Verdunsten der Lösung bei 60°.
SeO_3NaH	Strahlige Prismen, unveränderlich an der Luft.
$\text{SeO}_3\text{NaH} + \text{SeO}_3\text{H}_2$	Große, an der Luft unveränderliche Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Li}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Seideglänzende Nadeln.
SeO_3LiH	Arragonitähnliche Prismen.
$\text{SeO}_3\text{LiH} + \text{SeO}_3\text{H}_2$	Lange, an der Luft unveränderliche Prismen.
$\text{SeO}_3(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Alkoholische Lösung von SeO_3H_2 mit NH_3 gesättigt. Kleine Prismen, verlieren an der Luft 18 Proc. NH_3 .
$2 \text{SeO}_3(\text{NH}_4)_2 + \text{SeO}_3\text{H}_2$	Wässrige Lösung von SeO_3H_2 mit NH_3 gesättigt. Lange zerfließliche Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	Mikroskopische Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Ba} + \text{SeO}_3$	Wenig lösliche Prismen. Entstehen aus einer Lösung von BaCO_3 in SeO_3H_2 beim Verdunsten bei 60°.
$\text{SeO}_3\text{Sr} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Krystallinisches Pulver.
$\text{SeO}_3\text{Sr} + \text{SeO}_3\text{H}_2$	Große glänzende Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Kleine atlaßglänzende Krystalle. An der Luft verwitternd.
$\text{SeO}_3\text{Ca} + \text{SeO}_3$	Große Krystalle, entstehen beim Verdunsten bei 60°.
$\text{SeO}_3\text{Ca} + \text{SeO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Glänzende Prismen, entstehen beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur.
$\text{SeO}_3\text{Mg} + 6 \text{H}_2\text{O}$	Hexagonale Tafeln oder kurze Prismen, welche bei 100° 5 H_2O verlieren.
$\text{SeO}_3\text{Mg}, \text{SeO}_3\text{H}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Krystallinische Masse.
$\text{SeO}_3\text{Mn} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.
$\text{SeO}_3\text{Ni} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Krystallinisches Pulver.
$\text{SeO}_3\text{Ni} + \text{SeO}_3\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Vierseitige Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Ni} + \text{SeO}_3\text{H}_2 + \text{SeO}_3$	Kleine Tafeln.
$\text{SeO}_3\text{Co} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Amorpher blaurother Niederschlag.
$\text{SeO}_3\text{Co} + \text{SeO}_3$	Kleine rothe Prismen.
SeO_3Cd	Kleine unlösliche Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Kleine bläuliche Prismen.
$\text{SeO}_3\text{Cu} + \text{SeO}_3\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Bläulich-grünes Pulver.
$(\text{SeO}_3)_2\text{Bi}_2$	Kleine Nadeln.

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 258.

H. v. Gerichten (1) hat eine Untersuchung über die *Schwefelverbindungen des Selens* veröffentlicht.

A. Hilger (2) bestätigt die Angaben von H. Rose und von Fischer, daß beim *Lösen von Tellur und von Selen in concentrirter Schwefelsäure zum Theil Oxydation der Metalloide eintritt*. Beim Erhitzen einer Lösung von Tellur in Schwefelsäure tritt nach kurzer Zeit schweflige Säure auf und es entsteht tellurige Säure, welche sich bei größeren Mengen von vorhanden gewesenem Tellur beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Die grüne Farbe der Lösung des Selens in conc. Schwefelsäure verschwindet beim Kochen unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure sofort. Wasser fällt dann kein Selen, wohl aber scheidet Zinnchlorid rothes Selen aus. Eine sehr concentrirte (schwarz-grüne) Lösung von Selen in Schwefelsäure zeigt nur schwierig die Entwicklung von schwefliger Säure, dagegen sofort, wenn neue Mengen von concentrirter Säure zugegossen werden.

H. Schnitzler (3) erhielt aus 6 Pfund *Tellurerz* nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wiederholtes Erhitzen mit Königswasser, Eindampfen der Lösung, Fällern des Goldes mit Eisenvitriol in der Wärme, des Tellurs mit Schwefligsäuregas in der Wärme, Ausziehen des Chlorsilbers aus den Rückständen mit Ammoniak und Reduction mit Zink 128 g reines Gold, 240 g Tellur, 10 g tellurhaltiges Selen und 30 g Silber. Das schwarze pulverige Tellur ließ sich im bedeckten Porcellantiegel bei ganz gelinder Hitze fast ohne Verlust zu einem Regulus von glänzendem Metall schmelzen. Das Tellurerz wird von den österreichischen Bergämtern nach dem Goldgehalte verkauft; derselbe war im obigen Schlich zu etwa 120 g angegeben.

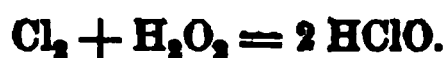
A. Mermet (4) bedient sich zur *Chlorentwicklung in der Kälte* der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk. Letzterer wird mit Wasser zu einem Teig angerührt und ovale nuls-große

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 26. — (2) Ann. Chem. Pharm. 171, 311. — (3) Dingl. pol. J. 211, 484 u. 492. — (4) Bull. soc. chim. [2] 21, 541.

Stückchen daraus geformt. An der Luft überziehen sich diese mit einer Schicht von kohlens. Kalk und verändern dann ihre Form nicht mehr.

Läßt man, nach W. Spring (1), zu gut abgekühltem *chlorigsaurem Kali Phosphoroxychlorid* tröpfeln, so entweicht ein gelbgrünes Gas, welches durch Wasser oder Kalilauge reichlich absorbiert wird und dabei *unterchlorige Säure* oder *unterchlorigs. Kali* bildet. Auch Cl_2O_3 über PCl_5 geleitet liefert Cl_2O , oft unter heftiger Explosion.

Nach Th. Fairley (2) entsteht beim Zusatz von *Wasserstoffsuperoxyd* (2.45 Proc. H_2O_2 enthaltend) zu einem *großen Ueberschuß von Chlorwasser unterchlorige Säure* :



Beim Zusatz von viel Wasserstoffsuperoxyd entsteht gleichzeitig noch Sauerstoff :



Leitet man *ozonisirte Luft* in eine Lösung von *unterchloriger Säure* oder eines Salzes derselben, so entsteht *Ueberchlorsäure* oder das entsprechende Salz derselben. Wasserstoffsuperoxyd ist auf Chlorsäure, Ueberchlorsäure oder deren Salze ohne Einwirkung.

Um *chlorsaure Salze als zartes Mehl zu erhalten*, schlägt A. Gawalowski (3) vor, das betreffende Salz in heißem Wasser bis zur totalen Sättigung zu lösen und in die Lösung Glasscheiben einzutauchen. So wie selbe herauskommen, überziehen sie sich mit einem zarten Mehl des Salzes, welches mit einer Karte auf einem Bogen bequem abgestreift und gesammelt werden kann.

P. Muir (4) bespricht die *Ueberbromsäure* und deren Salze. Die Ueberbromsäure wird durch Schütteln von Brom mit wässerigen Lösungen von Ueberchlorsäure dargestellt. Das durch

(1) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 1584. — (2) Report of the 44 meeting of the British association for the advancement of science 57 u. 58. — (3) J. pr. Chem. [2] 9, 240. — (4) Chem. Soc. J. [2] 113, 324.

Sättigen der freien Säure mit Kali erhaltene *Kaliumsalz* ist isomorph mit dem überjods. und überchlors. Salze. Das *Barytsalz* entsteht beim Vermengen wässriger Lösungen von Kaliumperbromat und Chlorbaryum auf Zusatz von Alkohol in Krystallen.

P. Carles (1) hat die bei langem Aufbewahren von Jodtinctur sich bildende Jodwasserstoffsäure bestimmt. Die Tinctur wurde sehr stark mit Wasser verdünnt, um den größten Theil des Jods auszufällen, das Filtrat mit kohlen. Baryt behandelt und dann das gelöste Jodbaryum bestimmt. Eine zehn Monat alte Jodtinctur ergab so 1.12 Proc. Jodwasserstoffsäure.

A. Bannow (2) bedient sich des rothen Phosphors bei der Darstellung gasförmiger Jodwasserstoffsäure. Man läßt auf den rothen Phosphor in einer tubulirten Retorte durch einen Tropftrichter eine Lösung von 2 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. eintropfen. Die Entwicklung findet anfangs ohne Wärmezufuhr statt. Nachdem alles eingetragen unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt man die Verhältnisse so, daß Jod und Phosphor nach der Formel $P_2 \cdot J_5$ auf einander einwirken. Bei zu frühem Erwärmen beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium, dessen Bildung auf diese Weise wohl am bequemsten in einer Vorlesung zur Anschauung zu bringen wäre.

E. Macivor (3) bestätigt die bekannte Thatsache, daß durch Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel (2 At. Jod auf 1 At. Schwefel) nur ein mechanisches Gemenge und nicht eine chemische Verbindung entsteht.

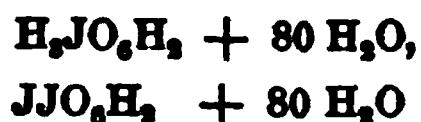
J. Thomsen (4) glaubt das Molekül der Jodsäure verdoppeln zu müssen, so daß dieselbe ($J_2O_6H_2$) zweibasisch sein würde. Er stützt sich dabei auf folgende Betrachtungen: 1) Die Chlor- und Bromsäure bildet lösliche und niemals saure Salze, die Mehrzahl der Salze der Jodsäure ist dagegen schwer löslich, mit den Alkalien bildet die Jodsäure vorzugs-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 88. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1498. — (3) Chem. News 30, 179. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 112.

weise saure Salze und ihr Anhydrid läßt sich leicht direct durch Erwärmung des Hydrats darstellen. 2) Die Jodsäure krystallisirt rhombisch und ist isomorph mit den zweibasischen Säuren, Bernsteinsäure und Itaconsäure. 3) Während die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren mit der wachsenden Atomzahl abnimmt und ein gleiches bei den Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms der Fall ist, zeigt das Jod in der Jodsäure ein ganz abweichendes Verhalten, indem die Wärmetönung mehr als das Doppelte derjenigen der Chlorsäure wird. 4) Faßt man die Jodsäure als zweibasisch auf, so zeigt ihre Formel eine eigenthümliche Uebereinstimmung mit derjenigen der Ueberjodsäure :



d. h. es entsteht die Ueberjodsäure durch Substitution von drei Wasserstoffatomen an Stelle des einen Jodatoms der Jodsäure. Es findet dann das eigenthümliche Verhalten der Ueberjodsäure zu Alkalien seine natürliche Erklärung. Die normalen Salze haben dann die dem Natronsalze $\text{H}_3\text{JO}_3\text{Na}_3$ entsprechende Formel. Es umfaßt diese Formel die große Gruppe der sogenannten Halbperjodate Rammelsberg's. Durch Substitution der übrigen 3 Wasserstoffatome entsteht dann die große Anzahl der sogenannten basischen Salze der Ueberjodsäure. Zu dem gleichen Resultat führt auch die Wärmetönung bei der Neutralisation, indem der Ersatz der ersten zwei Wasserstoffatome die normale Neutralisationswärme der Säure giebt. 5) Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergrößert sich das Volum des Wassers constant um 60 cbcm für jedes gelöste Molekül oder 228 g Ueberjodsäure. Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, dann ist die Vergrößerung des Wasservolums etwas stärker für die concentrirteren, als für die verdünnten Lösungen ; für jede 176 g Jodsäure oder ein Mol. JO_3H variirt die Größe von 34 bis 27 cbcm, wenn die Wassermenge um 10 bis 320 Mol. steigt. Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher 1 Mol. Ueberjodsäure entspricht und in der That findet man für die beiden Lösungen :



genau dasselbe Volum 1499·9 und 1500·2 (1).

Kocht man nach E. Lippmann (2) Jod in Gegenwart von heißem Wasser oder Alkohol, Benzin, Aceton, Chlorkohlenstoff mit überschüssigem Quecksilberoxyd am Rückflusskühler, so geht Umsetzung nach der Gleichung vor sich :



Bei Gegenwart von kaltem Wasser bildet sich dagegen aus Jod und Quecksilberoxyd nicht jods. Salz, sondern das einer anderen, wie es scheint niedrigeren Oxydationsstufe des Jods. — Die jodirende Wirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf aromatische Verbindungen beruht also, wie auch directe Versuche lehrten, auf den Eigenschaften des jods. Quecksilberoxyds.

C. Wittstein (3) beobachtete beim *unvollständigen Sättigen von Salpetersäure mit Ammoniak eine rosenrothe Färbung*. Er hält es für wahrscheinlich, daß das Ammoniak von seiner Darstellung aus Gaswasser her kleine Mengen von *Anilin*, *Toluidin* u. s. w. enthalten habe, welche durch die Oxydation mit Salpetersäure Veranlassung zu einem dem Anilinroth ähnlichen Körper gegeben hätten. Durch unvollständiges Sättigen einer anderen nicht oxydirenden Säure mit Ammoniak konnte die rothe Färbung nicht erhalten werden.

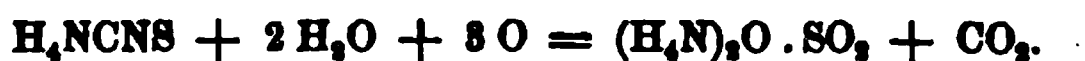
An den Rauchscheiden, die gewöhnlich über den Leuchtgasflammen angebracht sind, bildet sich nach einiger Zeit ein Beschlag, welcher unter dem Mikroskop als Aggregat kurzer wasserheller Säulen erscheint. Diese bestehen nach einer Untersuchung von E. Priwoznik (4) aus *neutralem schwefelsaurem Ammoniak* und nicht aus dem sauren Salz, wie Ulex (5) behauptet.

E. Scheitz (6) machte die Beobachtung, daß beim längeren Liegen von unbrauchbar gewordenen Laming'schen

(1) Siehe diesen Ber. S. 95. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1778. —

(3) Dingl. pol. J. 211, 512. — (4) Dingl. pol. J. 211, 228. — (5) Schilling's Journal f. Gasbeleuchtung 1870, 587. — (6) Arch. Pharm. [3] 5, 332.

Massen aus Gasanstalten, wie sie zur Gewinnung von schwefels. Ammoniak gebraucht werden, *dieselben sich erhitzen* und *sogar ins Glühen* geriethen. Hierbei wurden weiße Dämpfe ausgestoßen, welche in einem darüber gehaltenen Becherglase condensirt werden konnten und sich als *schwefligsaures Ammoniak* ergaben. Die Massen enthielten ursprünglich außer schwefels. Ammoniak noch namhafte Mengen von Rhodanammonium und Scheitz ist der Ansicht, daß das schwefligs. Ammoniak durch Oxydation und Wasserstoffaufnahme aus dem Rhodanammonium entstanden sei :



Nach F. Kuhlmann (1) wird das *Stickoxyd* bei Gegenwart von Platinschwamm sehr leicht von schwefliger Säure zu *Stickoxydul*, ja sogar zu *freiem Stickstoff* reducirt. Durch Wärme wird die Reduction augenscheinlich gesteigert. Sie findet, wenn schon schwieriger, auch ohne Platinschwamm statt.

A. Tilden (2) hat Versuche angestellt, durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl auf verschiedene Körper *Nitroverbindungen* darzustellen. Leitet man die aus Königswasser entwickelten und mit Chlorcalcium getrockneten Gase in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich das saure *Nitrosylsulfat* $\text{NOH} \cdot \text{SO}_4$, wie Tilden diese Verbindung benennt. Dieselbe bildet lange dünne prismatische Krystalle, welche ganz wie die gewöhnlichen Bleikammerkrystalle aussehen. Sie schmelzen bei 85 bis 87° unter Zersetzung und geben mit trockenem Kochsalz bei gelinder Wärme zuerst Nitrosylchlorid :



Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ströme von Salzsäure. Man kann mittelst dieser Verbindung sehr leicht vollkommen reines Nitrosylchlorid darstellen und kann hierzu direct mit Königswassergasen vollständig gesättigte concentrirte Schwefelsäure anwenden. Ein Dinitrosylsulfat $(\text{NO})_2\text{SO}_4$ darzustellen gelang

(1) Dingl. pol. J. 211, 24. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 680 Chem. News 29, 183.

nicht. Das *Nitrosylchlorid* bildet ein orangegelbes Gas und condensirt sich in einer Kältemischung zu einer tiefgelben Flüssigkeit, die bei -8° siedet. Das spec. Gew. des Dampfes ergab sich zu 2.33 bis 2.29 bei 10° , wenn Luft = 1, oder zu 33.5 bis 33.0, wenn H = 1 (ber. 32.75). Die von Gay-Lussac dargestellte Verbindung NOCl_2 konnte Tilden aus den Königswassergasen nicht erhalten, Er hält dieselbe für eine Lösung von Chlorgas in Chlornitrosyl. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen sich also nach der Gleichung:



Das von Landolt (1) dargestellte Bromid NOBr_2 hält Tilden nicht für eine chemische Verbindung. Durch Einwirkung von NOCl auf Bromkalium entstand nicht NOBr , sondern unter Entweichen von Stickoxyd eine schwere schwarze, dem Brom ähnliche Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde.

L. Carius (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd in der Natur*, unter Berücksichtigung der darüber vorhandenen Literatur, veröffentlicht. Er zeigt zunächst, daß die sehr verbreitete Meinung, daß der Stickstoff direct durch Ozon oxydirt werden könne, völlig grundlos ist. Für gewöhnliche Temperatur war dieser Beweis schon früher von Ihm in einer andern Abhandlung (dieser Bericht S. 190) über die Einwirkung von Ozon und Wasser auf einander geführt. Zur Untersuchung dieser fraglichen Oxydation bei höherer Temperatur wurde das ozonisirte Sauerstoffgas mit Stickstoff gemengt unter Anwendung aller nöthigen Vorsichtsmafsregeln, und das Gemisch durch ein auf 120 bis 150° , 160 bis 180° und 180 bis 210° erhitztes Rohr geleitet. Das Ozon war elektrolytisch dargestellt und zur Vermeidung eines auch nur geringen Wasserstoffgehalts zur Elektrolyse statt verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von Kupfersulfat angewandt. Das Ergebnifs bei allen (bei den

(1) Jahresber. f. 1860, 102. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1844, 81 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1481.

genannten Temperaturen) ausgeführten Versuchen bestand darin, daß keine Oxydation des Stickstoffs stattfindet, es hatte sich weder salpetrige Säure, Salpetersäure noch Ammoniak gebildet. Eine Temperatur höher als 200° brauchte nicht angewandt zu werden, da über derselben Ozon nicht mehr existenzfähig ist. Die Bildung von Untersalpetersäure neben Ozon bei elektrischer Entladung beruht also nicht auf einer Oxydation des Stickstoffs durch das gebildete Ozon, sondern dieselbe wird direct durch den elektrischen Funken bewirkt. Als eine weitere Quelle der Bildung von salpetrigs. Ammonium wird Verdampfen von Wasser an der Luft angegeben. Besonders wurde diese Bildung von Böttger (1) und von Schönbein (2) hervorgehoben. Bohlig (3) dagegen zeigte durch Versuche, daß wenn die atmosphärische Luft sorgfältig von salpetrigs. Ammonium befreit wird, der Verdampfungsrückstand oder das Condensationsproduct keine salpetrige Säure und kein Ammoniak enthalten, so daß also das von Böttger und Schönbein gefundene salpetrigs. Ammonium nicht durch das Verdampfen gebildet wurde, sondern schon in der Luft vorhanden gewesen und nur von dem Wasser aufgenommen sein mußte. Carius hat nun durch eine Reihe anscheinend sehr genau ausgeführter Versuche (in Bezug auf deren Ausführung wir auf die Abhandlung verweisen müssen) die Resultate Bohlig's (4) durchaus bestätigt, es bildete sich bei keinem der zahlreichen und mehrfach modificirten Versuche auch nur eine Spur salpetrigs. Ammonium. Eine Hauptquelle der Bildung von Oxyden des Stickstoffs ist dagegen die *Oxydation des Ammoniaks durch Ozon*, eine Reaction, welche, wie es scheint, von Baumert (5) aufgefunden ist. Elektrolytisches, 2 bis 3.5 Vol.-Proc. Ozon haltendes Sauerstoffgas tritt nach Carius durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit größtentheils unverändert hindurch, ja es scheint dabei nicht viel mehr absorbirt zu werden, als von reinem Wasser. Ist die

(1) Jahresber. f. 1861, 158. — (2) Jahresber. f. 1861, 154. — (3) Jahresber. f. 1868, 167. — (4) Jahresber. f. 1858, 318. — (5) Jahresber. f. 1868, 167.

Ammoniaklösung sehr verdünnt (1 : 2500), so erhebt sich mit dem entweichenden Gase über der Flüssigkeit ein dicker weißer Rauch der Oxydationsproducte mit überschüssigem Ozon; derselbe ist bei etwas concentrirterem Ammoniak überaus stark und erst bei großer Verdünnung nicht mehr vorhanden. Am vortheilhaftesten ist es 0·02 bis 0·03 g Ammoniak in 50 cbcm, Wasser gelöst anzuwenden; diese werden in ein enges cylindrisches Fläschchen gefüllt, dessen Hals eine 0·06 m lange enge Glasröhre ist, so daß durch die hohe Flüssigkeitssäule und die in dem langen Halse vorhandenen Wassertropfen die Absorption unterstützt wird; dies geschieht außerdem durch Abkühlen in Eis. Dennoch erfordert ein solcher Versuch einen Strom von reichhaltigem ozonisirtem Sauerstoff (durch 12 bis 16 Bunsen'sche Elemente entwickelt), der 20 bis 30 Stunden andauert, da eben der größte Theil des Ozons unverändert durchgeht. Man erhält dann eine Lösung, welche meist noch sehr schwach alkalisch reagirt, zuweilen aber auch neutral, oder selbst schwach sauer. Die Lösung enthält nach vielfachen und genau ausgeführten Versuchen: salpetrige Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsperoxyd. Danach läßt sich für die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon die Gleichung aufstellen:



Die Bildung des salpeters. Ammoniums kann man sich verschieden erklären: 1) Durch sogleich stattfindende weitere Oxydation des salpetrigs. Salzes durch Ozon, 2) durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf das salpetrigs. Salz, oder 3) durch die Annahme, daß die Oxydation des Ammoniaks zum Theil nach folgender Gleichung statte: 1)



Es ist wahrscheinlich, daß die zweite Annahme zutrifft. — Carius hält es für wahrscheinlich, daß die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon für die Natur die wichtigste Bildung von salpetrigs. und salpeters. Salz ist. Die durch Thatfachen nachgewiesenen Entstehungsweisen von salpetriger und Salpetersäure in der Natur sind nach Carius' Untersuchungen folgende:

a. Aus freiem Stickstoff :

- 1) Durch elektrische Entladung in Luft.
- 2) Bei Oxydationserscheinungen anderer Körper in Luft.

b. Oxydation von Ammoniak :

- 1) Durch elektrische Entladung.
- 2) Bei Gegenwart sogenannter alkalischer Substanzen.
- 3) Durch Ozon.

Schon Goppelsröder (1) hat übrigens die Thätigkeit des Ozons als Oxydationsmittel des Ammoniaks (wobei salpetrige, Salpetersäure und Wasser entstanden) hervorgehoben.

W. Weith und Ad. Weber (2) bestätigen die Angabe von Carius, daß aus *Wasser und Stickstoff unter keinen Umständen salpetrigsaures Ammoniak* entsteht. Die Versuche wurden nicht mit Luft, sondern mit chemisch reinem Stickstoff angestellt. Trotzdem man dies Gas 12 Stunden durch Wasser leitete, wurde keine Spur salpetrige Säure gebildet. Da das Ammoniumnitrit sehr zersetzbar ist, so hätte ein Theil gleich nach seiner Entstehung wieder in Stickstoff und Wasser zerfallen können. Um auch diese Ursache eines etwaigen Verlustes zu vermeiden, wurde das Gas durch reine Natronlauge (aus Na und H_2O bereitet) geleitet, da dann die salpetrige Säure in der Lauge zurückgehalten worden wäre. Auch hier fiel der Versuch negativ aus. Weith und Weber haben dagegen constatirt, daß *Wasserstoffsuperoxyd* und *Ammoniak* mit einander reichlich *salpetrige Säure* geben.

Berthelot (3) hat *festes salpetrigs. Ammoniak* dargestellt und untersucht. Es wurde durch doppelte Zersetzung äquivalenter Mengen von salpetrigs. Baryt und schwefels. Ammoniak und Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Aetzkalk erhalten. Es bildet so eine weiße krystallinische, sehr zerfließliche Masse, welche aber elastisch und zähe ist und an den Wänden der Gefäße sich ansetzt, ähnlich wie Terpentimonochlorhydrat. Es reagirt vollkommen neutral und hat genau die Zusammen-

(1) Jahresber. f. 1871, 204. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1745. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 55.

setzung NO_2H , NH_3 . Bei gewöhnlicher Wintertemperatur zersetzt es sich nur sehr langsam, im Sommer bedeutend rascher. Beim Erhitzen im Wasserbade auf 60 bis 70° bleibt es anscheinend einige Augenblicke unverändert, detonirt aber dann plötzlich mit Heftigkeit. Es detonirt ebenfalls durch einen Schlag mit dem Hammer. Bei allmählichem Erhitzen auf einem Platinblech verschwindet es im Moment, wirft man es auf ein erhitztes Platinblech so verbrennt es plötzlich mit fahler Flamme. Es kann nicht im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt werden. Eine concentrirte Lösung von salpetrigs. Ammoniak zersetzt sich bei weitem schneller in Stickstoff und Wasser, als das feste Salz, eine solche Lösung schäumt beim Schütteln wie Champagner. Das feste Salz läßt sich auch unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickgas durch Einwirkung von trockenem Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoff auf einander darstellen; die Reaction verläuft in zwei Phasen nach den Gleichungen:



P. Genadius (1) bespricht das *Vorkommen von Nitriten in Pflanzen*. Mit Jodkalium, Stärke und Schwefelsäure trat sofort Bläuung ein durch den Saft von *Lactuca sativa*, *Lycopersicum esculentum*, *Taraxacum dens leonis*, *Dalia variabilis*, *Batata edulis*, allmählich und schwach durch den Saft von *Solanum pseudo-capsicum*, *Plantago major*, *Daucus carota*, *Solanum tuberosum*, gar nicht durch den Saft von *Asparagus officinalis*, *Rheum rhapsonticum*, *Vitis labrusea*, *Canabis sativa*, *Zea mays*. Die Bläuung tritt nur durch den frischen Saft ein, nicht durch den einige Minuten alten, wohl aber durch solchen, der 24 Stunden alt ist.

L. Henry (2) hat gefunden, daß durch *Einwirkung von flüssiger Untersalpetersäure auf Alkoholjodide* unter Abscheidung von Jod die entsprechenden *Nitrats* entstehen. Aus Amyljodid entstand so bei 147 bis 150° siedendes Amylnitrat, aus Aethyljodid

(1) Am. Chemist 5, 7. — (2) Bull. de l'Acad. R. de Belgique [2] 28, 1.

bei 83 bis 85° siedendes Aethylnitrat. Dieses Verhalten bestätigt die Ansicht, daß die flüssige Untersalpetersäure die Constitution $\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \} \text{O}$ besitzt und ist schwer mit der Formel $\text{NO}_2\text{-NO}_2$ in Einklang zu bringen.

E. Luck (1) hat eine *Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphors. Magnesia* $2(\text{PO}_4\text{MgH}) + \text{NO}_2$ dargestellt. Pyrophosphors. Magnesia wird in Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. gelöst, die Lösung längere Zeit zur Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure nahe der Siedehitze gehalten, die Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne verdampft und der weisse gummöse, gesprungene saure Rückstand gröblich zerrieben längere Zeit etwas stärker erhitzt, bis er rostbraun geworden ist und keine sauren Dämpfe mehr weggehen. Letztere Operation wird am besten im Paraffinbade vorgenommen. So dargestellt erscheint die Verbindung als ein krystallinisches Pulver von bei gewöhnlicher Temperatur weifsgelber, bei höherer Temperatur rostbrauner Farbe, welche letztere Farbe beim Erkalten schnell wieder in weifsgelb übergeht. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser und Untersalpetersäure und es hinterbleibt pyrophosphors. Magnesia.

Berthelot (2) hat das Verfahren von R. Weber (3) zur *Darstellung von Salpetersäureanhydrid* aus Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid etwas modificirt. Man trägt in Salpetersäurehydrat NO_3H , welches mit Eis und Kochsalz gekühlt ist, etwas mehr als das gleiche Gewicht Phosphorsäureanhydrid in kleinen Antheilen mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur der Salpetersäure niemals 0° übersteigt und bringt dann die dicke Masse in eine weite Retorte durch den Tubulus derselben ein. Man destillirt nun mit äußerster Langsamkeit und kühlt die Retorte sofort, wenn die Masse übersteigen will. Es geht dann das Salpetersäureanhydrid ganz rein über und condensirt sich in der Vorlage zu grossen völlig weissen Krystallen. Gegen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 255. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 53. — (3) Jahresber. f. 1872, 194.

Ende der Destillation geht etwas Flüssigkeit, Weber's Hydrat $2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ über. Berthelot erhielt so aus 150 g Salpetersäurehydrat 80 g krystallisirtes Anhydrid. Man kann dasselbe in mit Stöpsel verschlossenen Flaschen, welche man unter eine Glocke neben Schwefelsäure stellt, aufbewahren. Es wird durch das Licht sehr schnell in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt.

A. Peake (1) hat die schon längst bekannte Thatsache, *dass Salpetersäure durch das Licht zersetzt wird*, von neuem mitgetheilt.

A. Guyard (2) bespricht die *Theorie der Salpeterbildung in Peru*.

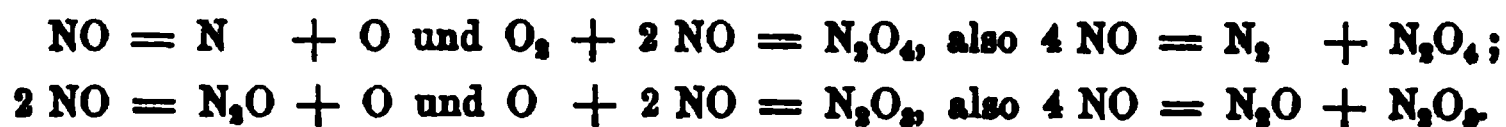
Berthelot (3) hat gelegentlich Seiner (4) Untersuchung über die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs *die Beständigkeit und reciproken Umsetzungen dieser Oxyde* studirt. Die *Untersalpetersäure* besitzt eine grosse Beständigkeit, auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 500° während einer Stunde erlitt sie keine Zersetzung. Auf Sauerstoff übt sie bei gewöhnlicher Temperatur und auf Stickstoff bei Glühhitze keine Wirkung aus. Durch elektrische Funken wird sie indess allmählich in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Vereinigen sich Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von conc. Kalilauge oder Barytwasser, so entsteht, wenn für genügende Absorption gesorgt ist, zuerst immer *salpetrige Säure*. Wird aber die salpetrige Säure nicht rasch absorhirt, so tritt auch Untersalpetersäure auf, die salpetrige Säure existirt im Gaszustande also nur unter gleichzeitiger Gegenwart ihrer Zersetzungsproducte. Das unter dem Namen salpetrige Dämpfe bekannte Gasgemenge hat eine ähnliche Zusammensetzung. Auch die flüssige salpetrige Säure enthält immer — die reinste etwa $\frac{1}{8}$ — Untersalpetersäure. Bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff bildet das *Stickoxyd* erst salpetrige Säure und dann Untersalpetersäure. Ist

(1) Chem. News 39. 268. — (2) Compt. rend. 70, 1861; Monit. scientif. [3] 4, 718. — (3) Compt. rend. 77, 1448; Bull. soc. chim. [2] 31, 99; Chem. Centr. 1874, 82. — (4) Dieser Bericht S. 112.

hierbei NO_2 (alte Formel) = 2 Vol., so findet bei der letzteren Reaction, abweichend von allen bis jetzt beobachteten Fällen, eine Ausdehnung im Verhältniß von 3 auf 4 Volum statt. — Berthelot hat weiter die Zersetzungstemperatur des *Stickoxyduls* in Sauerstoff und Stickstoff erforscht. Im zugeschmolzenen böhmischen Glasrohr etwa eine halbe Stunde lang auf 520° erhitzt, findet sich kaum 1.5 Proc. zersetzt, ohne daß dabei ein höheres Oxyd sich bildet. Mit Sauerstoff gemengt und in einer geschlossenen Röhre zur Rothgluth erhitzt entstehen ebenfalls keine höheren Oxyde. Durch den elektrischen Funken werden dagegen sofort salpetrige Dämpfe gebildet :



Oxydirende Wirkungen übt das Stickoxydul in der Kälte nicht aus und es wird weder von wässriger noch alkoholischer Kalilauge absorhirt, noch zersetzt. Das *Stickoxyd* erleidet in geschlossenen Röhren auf 520° erhitzt eine beginnende Zersetzung. Nach einer halben Stunde ist das anfängliche Volum um etwa $\frac{1}{4}$ vermehrt. Die Zersetzung erfolgt nach den Gleichungen :



Durch den elektrischen Funken erhält man ähnliche Resultate. Das Stickoxyd ist also unter gewöhnlichen Bedingungen weniger beständig als das Stickoxydul. Kohle, Schwefel, Phosphor fahren dennoch in Stickoxydul leichter zu brennen fort, weil einestheils das Stickoxyd bei gleichem Volum nicht mehr Sauerstoff als das Stickoxydul enthält und weil andererseits dieser Sauerstoff seiner Totalität nach für die Unterhaltung von Verbrennungen erst bei einer viel höheren Temperatur disponibel wird, indem das Stickoxyd sich zum grösseren Theile in Untersalpetersäure verwandelt, welche weit beständiger als Stickoxydul ist.

Braham und Gateshouse (1) glauben, daß die Zer-

(1) Instit. 1874, 421; Report of the British Association (2. Abth.) 55.

setzung der Salpetersäure in der Wärme nach der Gleichung erfolgt :



Ganz reine und wasserfreie Salpetersäure soll sich gar nicht zersetzen (?), sondern nur solche, welche salpetrige Säure enthält.

W. Douglas Herman (1) hat auf folgende einfache Weise *Phosphorkrystalle* dargestellt. Ein Stück Phosphor wurde in eine Glasröhre gelegt, nahe dem einen Ende, die Luft mit der Sprengel'schen Pumpe ausgezogen und dann die Röhre zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt. In einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen der Röhre, sah man eine Anzahl glänzender Punkte an den Wänden der Röhre und in zwei oder drei Tagen wurden deutliche Krystalle sichtbar. In einem Monat oder sechs Wochen erreichten sie einen Durchmesser von 3 bis 5 mm. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, mit prächtigem Diamantglanz und starkem Reflexionsvermögen, werden aber am Licht gelb und undurchsichtig. Durch Erhitzen von Phosphor in einem indifferenten Gase wurden schon früher Phosphorkrystalle von Mitscherlich (2) und von Blondlot (3) erhalten und G. Whewell (4) will dieselben auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten haben, als Er Phosphor in eine mit Stickgas gefüllte Röhre einschloß, ihn schmolz und durch Schütteln demselben eine grössere Oberfläche gab. Nach einigen Tagen waren Phosphorkrystalle zu bemerken.

W. Story-Maskelyne (5) hat einen von Herman dargestellten Phosphorkrystall *krystallographisch bestimmt*. Der Krystall war von der Grösse eines Hirsekorns oder ein wenig grösser und an einem Platindraht befestigt in der Axe einer dünnen Glasröhre eingeschlossen. Er müßte, wenn vollständig, 194 oder vielleicht 218 Flächen dargeboten haben. Im Glanz

(1) Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873, 128. — (2) Jahresber. f. 1855, 300. — (3) Jahresber. f. 1866, 112. — (4) Chem. News 30, 168. Vgl. Douglas Herman, Chem. News 30, 194 u. G. Whewell, Chem. News 30, 205. — (5) Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873, 128.

kam der Krystall den best geschliffenen Diamanten gleich, im Brechungsvermögen schien er diesen zu übertreffen. Die für die Messung am geeignetsten Zonen waren $[010.001]$ $[010.102]$ $[110.001]$ und $[110.011]$, das heisst Würfel zu Würfel; Würfel zu Tetrakishexaëder; Dodekaëder zu Würfel; Dodekaëder zu Dodekaëder. Die Dodekaëderflächen waren die am meisten entwickelten, demnächst die des Octaëders. Ausserdem wurden noch die Flächen der Tetrakisoctaëders (421) und des Ikositetraëders (311) beobachtet.

Geißler (1) hat gefunden, daß *gewöhnlicher Phosphor durch Elektrizität in amorphen Phosphor* übergeführt werden kann. Der einfachste hierzu verwandte Apparat ist eine evacuirte Glasröhre von etwa 35 cm Länge und 2 cm im Durchmesser, an deren Ende die Leitungsdrähte in besonderen Ansätzen angeschmolzen waren, so daß dieselben beim Versuche mindestens 45 cm von einander abstanden. Die Röhre war mit Phosphordämpfen von sehr geringer Spannung erfüllt. Nach dem Versuche waren ihre Wände mit einer bräunlich-rothen bis ins goldgelbe spielenden dünnen Schicht von amorphem Phosphor überzogen, die an vielen Stellen die Farben dünner Körper zeigte. Durch einen anderen sehr künstlich ausgeführten Apparat zeigte Geißler, daß auch schon durch die inducirende Wirkung des Stromes der gewöhnliche Phosphor in den amorphen übergeführt wird.

A. Postans (2) bespricht den *amorphen Phosphor* und G. Polk (3) die *Hypophosphite* in pharmaceutischer Hinsicht.

E. Ritter (4) giebt an, daß der *schwarze Phosphor* von Thénard seine Farbe einer Beimischung von Phosphorarsen verdanke. Aus reinem Phosphor konnte Ritter auch nach noch so oft wiederholten Destillationen keinen schwarzen Phosphor erhalten, wohl aber wenn Er ihn unter einer Lösung von arseniger oder Arsensäure schmolz und einige Zeit mit der Lö-

(1) Pogg. Ann. **153**, 171. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 368. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 425. — (4) Compt. rend. **39**, 192.

delt man den schwarzen Phos-
hinterbleibt das Phosphorarsen
n nahezu der Zusammensetzung

nach Ritter's Methode keinen
d bleibt bei Seiner früheren Be-
ch nur durch Destillation mit
h habe Ritter's Phosphor sehr
lten.

Ansicht, daß die Färbung des
geringe Menge von amorphem

über auf Zweifach-Jodphosphor
fnung, so PCl_2 zu erhalten. Die
e vor sich, es bildet sich aber
ortir und freier (gewöhnlicher)

:



i durch Einwirkung von Schwe-
bromid erhaltene *Phosphorsulfo*-
ser und Abpressen mit Filtrir-
über diese Substanz enthalten

Pahl (6) über *pyrophosphors*.
chienen. Als neu dargestellte
ge saure Salze beschrieben, näm-
- $2\text{H}_2\text{O}$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{aq.}$ und die
ik und Kupfer.

: eine Untersuchung über die
äthyläthers und *der phospho*-
lat ersterer die Constitution

Jahresber. f. 1870, 278. — (8) Compt.
8, 286. — (5) Chem. News 33, 116.
Oefvers. af Vet. Ak. Forhandl. 1873,
1874, 289.

$\text{OPC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, so muß er durch Verseifung und energische Oxydation in Salze der Aethylphosphinsäure, resp. diese Säure selbst übergehen und darf durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert werden. Bei der Verseifung wird das Triäthylphosphit sehr schnell in gewöhnliche phosphorige Salze verwandelt und bei der Oxydation durch Salpetersäure wurde keine Spur Aethylphosphinsäure gewonnen. Endlich wurde der Phosphorigsäureäthyläther durch mehr als zweimonatliches Verweilen in einer reinen und trockenen Sauerstoffatmosphäre vollkommen glatt in den Phosphorsäureäther übergeführt. Schließlich wurde noch der Versuch gemacht, ein dreibasisches Alkalisalz der phosphorigen Säure darzustellen. Es wurde dazu chemisch reine phosphorige Säure mit so viel reinem Natriumhydrat versetzt, als der Formel $\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{NaOH}$ entspricht und darauf mit viel absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein zäher Syrup am Boden aus, während der Alkohol eine stark alkalische Reaction annahm. Der zähe Niederschlag wurde öfters mit absolutem Alkohol durchgearbeitet, bis letzterer kaum mehr merklich alkalisch wurde. Versuche, den Syrup im Vacuum wenigstens nach langer Zeit zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl, so daß auf eine vollständige Analyse des Salzes verzichtet werden mußte. Eine Phosphor- und Natriumbestimmung ergab die Verhältnisse $\text{P} : \text{Na} = 1 : 2.87$ und $= 1 : 3.01$. Das Salz reagirte stark alkalisch und reducirte massenhaft Silber aus seinen Lösungen. Zimmermann glaubt danach es nicht bezweifeln zu dürfen, daß ein dreibasisches Natriumsalz der phosphorigen Säure existirt, welches nur noch weniger beständig ist, als dreibasische Alkaliphosphate.

A. Michaelis und J. Ananoff (1) haben dagegen festgestellt, daß der *phosphorigen Säure* die Constitution $\text{HPO}(\text{OH})_2$ zukommt. Geuther hatte früher (2) auf phosphorige Säure Phosphorpentachlorid einwirken lassen und dadurch unter Entweichen von Salzsäure Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1688. — (2) Jahresber. f. 1878, 226.

ber nicht für die Constitution
dend, da die Einwirkung nach
:



lorür entweder aus der phos-
stion des Phosphorpentachlorids
J. Ananoff haben nun das
stellte Phosphenyltetrachlorid
einwirken lassen. Hier konnte
ebungen verlaufen :



von Phosphorchlorür oder von

Der Versuch ergab, daß bei
Phosphorchlorür, dagegen die
chlorid und außerdem, wie die
chlorid und Phosphenyloxychlorid
orige Säure $\text{OPH}(\text{OH})_2$.

bis jetzt nur als dicke Flüssig-
Säure im krystallisirten Zustand
reiner unterphosphorigs. Baryt
stwa 5 l Wasser gelöst und mit
vorher mit ihrem 3 bis 4 fachen
, zersetzt. Von gewöhnlicher
gefähr 101.5 g brauchen. Man
ist zur Vermeidung der sehr
an und zieht die Flüssigkeit mit
nun rasch in Porcellanschalen
ums eingedampft und dann in

einer Platinschale mit eingesenktem Thermometer weiter concentrirt. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muß, ohne den Boden des Gefäßes zu berühren, ist es zweckmäßig, mit nicht geringeren Quantitäten als 200 g Barytsalz zu arbeiten, da sonst die concentrirte Säure ein zu kleines Volum einnimmt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drahtnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefäßes gleichförmig vertheile. Wenn das Thermometer bis 10.5° gestiegen, filtrirt man die Flüssigkeit von etwas eines ausgeschiedenen dunklen Körpers (Arsen ?) und etwas Barytsalz ab und concentrirt das farblose Filtrat, ohne daß es siedet, bis die Temperatur auf 110° gestiegen ist. Hier läßt man sie eine Viertelstunde constant und erhöht sie dann allmählich auf 130° , indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fließt nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch nach Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas ab, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar auf 138° bringen, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Minuten auf 130° erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt und in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäß gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden, ist die Säure nun genau das Hydrat PO_2H_3 ; die Analyse ergibt über 98 Proc. unterphosphorige Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäß bis einige Grade unter 0° ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist und läßt alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weißen, in großen Blättern krystallisirten Masse. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 17.4° . Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmählich, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäß in kaltes Wasser stellt. Die Säure zeigt eben so wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art das Phänomen der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet

man einige schon fertig gebildete gekühlte Flüssigkeit hineinwirft. Einige Analysen von *Phospham* aus- und etwa 2·5 cm weiten Glasrohr moniak über mäßig erhitztes Phos- eine Salmiaknebel mehr auftraten. ie bei Anwendung von 30 g PCl_5 e die Masse öfters mit einem Glas- ster Reaction wurde die Masse in und zwei Wochen lang mit heißem schwasser durch Silberlösung nicht urde die Substanz mit verdünnter mehrere Tage digerirt, nochmals) und schließlich noch mit Aether denen Chlorphosphorstickstoff zu net. Die Ausbeute beträgt etwa achlorids. Das erhaltene Product, Pulver von den bekannten Eigen- bei der Analyse keine ganz über-) annähernd der Formel $\text{H}_4\text{P}_3\text{N}_3$

darauf aufmerksam, daß ein unter Hanz-Papier^a zum Tektiren von rkommandes Papier *stark arsen-* ilinroth gefärbt) ist. Ein Bogen n Ries 60 g Arsensäure.

nach W. F. Gintl (3), namentlich anten in der Zeugdruckerei das urch *Glycerinarsenik* und essigs. . Gewebe enthalten in 1 m 2 bis igs. Thonerde und geben durch schon eine deutlich nachweisbare

N. P. Hamberg (1) hat durch ausgedehnte und genaue Untersuchungen die Angabe von H. Fleck (2), daß die Luft von Zimmern, in welchen sich mit arsenhaltiger Farbe gefärbte Tapeten befinden, *Arsenwasserstoff* enthält, bestätigt.

E. Macivor (3) beschreibt das Seiner Angabe nach neue, in Wirklichkeit aber schon längst bekannte *Arsen-trifluorid*.

M. Wegner (4) hat die von S. Zinno (5) beschriebene *Jodarsensäure* nicht erhalten können. Durch Einwirkung von Jod auf eine verdünnte Lösung von arseniger Säure bildete sich stets nur Arsensäure und Jodwasserstoffsäure. In concentrirter Lösung setzen sich dagegen Jodwasserstoffsäure und Arsensäure wieder um unter Regenerirung von Jod und arseniger Säure.

H. v. Gerichten (6) hat ein *Arsensulfoselenür* As_2SeS_2 und ein *Arsenselenosulfür* As_2SSe_2 durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile genau in den betreffenden Verhältnissen dargestellt. Das Arsensulfoselenür stellt geschmolzen eine rothe, durchsichtige, vollständig homogene Masse dar, mit stark glänzendem, tiefschwarzem Bruch. Es löst sich als feines Pulver in der Kälte sehr leicht und vollständig in Ammoniumhydrosulfid, indem es der Lösung eine dunkelbraunrothe Färbung ertheilt. Nach zweitägigem Stehen hat sich alles Selen aus der Verbindung als solches abgeschieden. In kohlens. Ammoniak löst es sich mit Hinterlassung von wenig Selen. Das Arsenselenosulfür bildet eine undurchsichtige, anscheinend vollständig krystallinische Masse, bei der Destillation geht sie unverändert über und löst sich etwas schwerer in Ammoniumhydrosulfid als die vorige Verbindung mit schön tiefgelber Farbe, unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Eine dem ersten Producte ähnliche *Antimonverbindung* wurde auf nassem Wege durch Fällung mit der Lösung von SeS_2 in Kalihydrat erhalten.

E. Macivor (7) hat das schon bekannte *Antimontribromid*

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 81. — (2) Jahresber. f. 1873, 232. — (3) Chem. News 30, 169; vgl. Chem. News 30, 226. — (4) Ann. Chem. Pharm. 174, 129. — (5) Jahresber. f. 1873, 232. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 29. — (7) Chem. News 30, 179.

mit kaltem Wasser zersetzt, derind getrocknet und dann mit Schwefel hinterbleibt das *Oxybromid* $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$. Zersetzung des Bromids mit kochendem Wasser: $10 \text{ Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2 + \text{SbBr}_3$. Zieht Kohlenstoff aus, so hinterbleibt ebenfalls dieses Oxybromid in Antimon-*Säure*. Die Mittheilungen Mac-*id* enthalten nichts Neues.

Borchlorids bedient man sich, nach zweckmäßig zur Condensation eines Zoll weiten Rohres, welches so ged. Chlorbors dem Chlorstrom entgegen in einer Holzrinne mit Schnee und etwa -10° abgekühlt.

eine Abhandlung über die *Borsäure* ist. Wird Borsäure BoO_2H_3 einge-
 , so bildet sich das Hydrat $2\text{Bo}_2\text{O}_3$,
 140° das Hydrat $3\text{Bo}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Bei
 saltet sich das Hydrat in Anhydrid
 orden beschrieben :

kroskopische Nadeln.
 ragonale oder klinorhombische Prismen.
 6seitige hexagonale Prismen.
 4seitige klinorhombische Prismen.
 rhombische Octaëder.
 6seitige Prismen.
 12seitig von verlängerten Prismen.

krystallinisches Pulver.

R. Benedikt (1) hat *über einige Salze der Borsäure* berichtet. Das von Berzelius durch Glühen von Borax mit kohlen. Natron erhaltene einbasische Salz $\text{BoNaO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, läßt sich einfacher durch Kochen des Gemisches von Lösungen äquivalenter Mengen von Borax und reinem Aetznatron und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz erhalten. Beim Stehen über Schwefelsäure schießen dann nach einigen Tagen sehr große, prächtig ausgebildete, oft mehr als zolllange Krystalle an, oder man erhält doch solche, wenn man das Product der ersten, vielleicht etwas verworrenen Krystallisation neuerdings umkrystallisirt. Das Salz wird zwar an der Luft matt, ohne sich jedoch, wie Berzelius angiebt, zu beschlagen. Nach Hahn (2), welcher das Salz früher krystallographisch bestimmt hat, gehört es zum monoklinen System. Nach neueren Messungen von Ditscheiner gehört jedoch das von Benedikt dargestellte Salz zum triklinen System und hat die Flächen 001, 100, 111, $\bar{1}11$, 110, $\bar{1}10$. Da Hahn angiebt, daß das von Ihm gemessene Salz isomorph mit dem octaëdrischen Borax $\text{Bo}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ sei, so wäre es möglich, daß Er wirklich nur das letztere Salz in Händen gehabt hat. — Läßt man bei der beschriebenen Darstellung des Salzes das Natronhydrat in großem Ueberschuß sein und verfährt im Uebrigen wie früher, so bilden sich schöne lange Nadeln, die nach dem Abgießen der Mutterlauge mit Wasser rasch abgespült und auf einer porösen, unter die Luftpumpe gebrachten Platte getrocknet nur so lange glänzend bleiben, als sie vor dem Luftzutritte geschützt sind. Die Analyse ergab die Formel $\text{BoNaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe Salz entsteht beim Schmelzen des Salzes $\text{BoNaO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in seinem Krystallwasser. Nach Berzelius entsteht so ein Salz $\text{BoNaO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Schmelzen äquivalenter Mengen eines dieser Natronsalze mit Chlorbaryum in einem Platintiegel und Auslaugen der erhaltenen Schmelze entsteht ein Salz, dessen Baryumbestimmung zu der Formel Bo_2BaO_4 führte. In ganz der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 700. — (2) Jahresber. f. 1859, 128.

lie *Calcium-* und *Strontiumverbindungen* man eins der Natronsalze mit der $\text{B}_2 + 2\text{NaOH} = \text{BoNa}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ umhydrat zusammen, so entsteht *gabe* beim Erkalten ein schöner *nen*, der aber beim Lösen in Wasser *)* liefert.

unden, daß eine sehr concentrirte *er* (von etwa 12°) (z. B. 2 Th. Wasser *er* hinfallenden staubförmigen Borax *borax* anscheidet. Berührt man die *inem* Krystall von prismatischem *rt* von diesem aus. Eben so bilden *Borax* beim Verdampfen unter der *stalle*.

existirt die von Gay-Lussac und *von* J. Davy und Berzelius *ht*. Sättigt man Wasser mit Fluor- *flüssigkeit* der fractionirten Destilla- *m* Oelbad, so gehen bei verschie- *te* von verschiedenem specifischem *zusammensetzung* über. 1 cbcm Was- *mm* Druck 1057 cbcm *Fluorbor*.

nach die *fluorbor. Salze* untersucht. *ebene* *Natronsalz* NaBoO_2 , 3 NaFl *actionirten* Krystallisation in Fluor- *uornatrium*, neutralem bors. Natron *)* noch eine in Wasser unlösliche *lasse* zurück, welche sich beim *stallpulver* verwandelte. Auch ein *nicht*. Eine Lösung von NaBoO_2 *, ganz* die Reactionen der bors.

scientif. [3] 4, 1011; Compt. rend. 70, *, 8*; Compt. rend. 70, 1698 und 70, 1874, 1121.

Salze, d. h. einen theils weissen, theils braunen Niederschlag, bors. Silber und Silberoxyd. Auch die Darstellung eines *Aethers* war erfolglos. Basarow schliesst daraus, dass weder die Fluorborsäure noch ihre Salze existiren.

F. Monier (1) hat einige Beobachtungen über die *Härte der Zuckerkohle* mitgetheilt.

G. Gustavson (2) hat beim Zusammenbringen von Vierfach-Chlorkohlenstoff CCl_4 , der mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt war, und einer gesättigten Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff rothe Krystalle erhalten, die *Jod und Kohlenstoff* enthalten. Die Jodbestimmung gab Zahlen, die vollständig mit dem Procentgehalt an Jod im Jodkohlenstoff CJ_4 übereinstimmen. Beim Kochen des Jodkohlenstoffs mit Wasser bildet sich Jodoform.

E. Shepherd (3) bestreitet die Richtigkeit der Angabe Horsford's (4), dass *Kohlensäure durch Eisenoxydulphosphat* im Sonnenlicht *zu Kohlenoxyd* reducirt werde.

Ch. A. Cameron (5) hat den *Kohlensäuregehalt der Luft* von Kanalschiffen (Canal boats) bestimmt. 1) Kajüte von $183\frac{3}{4}$ Kubikfuss Inhalt, drei Bewohner, jeder im Besitz von $61\frac{1}{4}$ Kubikfuss, keine Fenster oder Ventilatoren, nur für den letzteren ein 4 Quadratfuss grosses Gatter. Höhe der Kajüte 8 Fuss 9 Zoll; eiserner Ofen mit Torfheizung. Kohlensäuregehalt 0.34 Proc. 2) Kajüte von 400 Kubikfuss Inhalt, 4 Fuss 3 Zoll hoch. Eiserner Ofen mit Torfheizung, drei Bewohner, von welchen aber zwei die Nacht vor der Untersuchung abwesend gewesen waren. Kohlensäuregehalt 0.098 Proc. 3) Kajüte von 350 Kubikfuss Inhalt und $3\frac{1}{2}$ Fuss Höhe. Torfheizung. Ein Gatter von 4 Quadratfuss; Bewohner zwei Männer und ein Knabe. Kohlensäuregehalt 0.365 Proc. 4) Kajüte von 360 Kubikfuss Inhalt und 4 Fuss 10 Zoll Höhe. Keine Ventilatoren, ein Gatter von 3 Quadratfuss. Torfheizung. Drei Männer schliefen in

(1) Compt. rend. 79, 420. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 128 (Corresp.). — (3) Chem. News 29, 153. — (4) Jahresber. f. 1873, 266. — (5) Chem. News 20, 169.

anderen und zwei Hunde auf
halt 0.95 Proc.

htet über die Einwirkung von
und *Zinkhydrat* auf *Schwefel-*
milch mit Schwefelkohlenstoff
en, so scheiden sich orangefar-
ensetzung CaCS_2 , $2\text{CaH}_2\text{O}_2$ +
iumsulfocarbonat ist unlöslich in
, etwas löslich in Wasser und
cheidung von Sulfokohlensäure
iumhydrat geben gelbe lösliche
lenstoff, Zinkhydrat wirkt gar

als sich beim *Eindampfen* von
ner Zuckerfabrik *krystallinische*

Die untere Seite des Absatzes
der hellbraun. Die Analyse er-

.	78.69
.	5.05
.	1.88
.	0.48
Substanz .	14.41
	<hr/>
	100.00.

wie vor dem Glühen in Säuren

nes Silicats mit einer alkalischen
ht bekanntlich ein Niederschlag
elsäure oder Thonerde, je nach-
im Ueberschufs ist, in Lösung.
grossen Ueberschufs des Alkali's
ure neben einander in Lösung
hat die *Dialyse* einer solchen

Lösung studirt. Die angewandte Lösung enthielt in 20 cbcm Wasser :

SiO ₂	. . .	0·20 g
Al ₂ O ₃	. . .	0·80 g
Na ₂ O	. . .	8·80 g.

Bei der Dialyse hinterblieb auf der Membran ein weißer pulveriger Niederschlag von der Zusammensetzung :

SiO ₂	. . .	0·120 g
Al ₂ O ₃	. . .	0·115 g.

Alles Alkali war durch die Membran hindurchgegangen und hielt in Lösung

Al ₂ O ₃	. . .	0·105 g
SiO ₂	. . .	0·010 g.

H. Sainte-Claire Deville (1) macht darauf aufmerksam, daß eine solche Zersetzung durch Dialyse vielleicht zur Erklärung einiger Naturerscheinungen dienen könne. Vielleicht könne der Thon oder auch die Kreide die Stelle einer Membran vertreten und dadurch das Auftreten von Kieselsteinen in der Kreide ihre Erklärung finden.

Metalle.

S. Kalischer (2) hat *Analysen von vier japanischen Legierungen* ausgeführt :

	1.		2.		3.		4.
Gold	4·16 Proc.		0·12	Zinn	4·88 Proc.		4·86 Proc.
Silber	0·08 "		48·98	Blei	11·88 "		12·29 "
Kupfer	95·77 "		51·10	Kupfer	76·60 "		76·53 "
	<u>100·01</u>		<u>100·15</u>	Zink	6·53 "		6·58 "
				Eisen	0·47 "		0·88 "
					<u>99·86</u> "		<u>100·09</u> "

Die goldreiche Legierung hat eine hellrothe Farbe mit bläulich-schwarzen glänzenden Patina auf einer Seite der Oberfläche.

(1) Compt. rend. 78, 1048. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1118.

Die silberreiche ist von grauer, fast silberweißer Farbe, mit einem leisen Stich in's Gelbe. Die beiden letzteren endlich, in der Farbe unserem Messing ähnlich, erwiesen sich als identisch.

H. v. d. Planitz (1) hat bei der *Einwirkung von Salzsäuren auf Blei-Antimonlegirungen* sehr merkwürdige Erscheinungen beobachtet. Zu den Versuchen wurde ein sehr weiches Blei verwandt, das mit so viel Antimon zusammengeschmolzen wurde, daß die Legirungen 0·5, 1, 2, 5, 10 und 20 Proc. Antimon enthielten. Es wurde dann den Legirungen die Form rechtwinkliger Platten von 6 cm Länge, 2·5 cm Breite und 0·25 cm Dicke gegeben. Bei einer Versuchsreihe waren die Platten ganz in der Säure untergetaucht, bei einer anderen nur zum Theil, so daß sie theilweise mit der Luft in Berührung waren. Sogleich nach dem Einbringen der Platten in reine conc. Salzsäure trat Gasentwicklung ein; dieselbe war langsam bei reinem Blei, stärker bei dem antimonhaltigen und zwar um so stärker, je höher der Gehalt an Antimon war. Der sich entwickelnde Wasserstoff enthielt bei antimonhaltigem Blei Antimonwasserstoff. Nach 8 bis 14 Tagen zeigte sich an jeder Kante ein Einschnitt, der immer deutlicher hervortrat. Dabei wurden die Versuchsstücke voluminöser und es lösten sich von denselben an den vier schmalsten Flächen vier Prismen ab, und zwar bei der 20procent. Legirung nach ungefähr 3 Wochen. Hierbei zeigte der Rest der Legirung eine bedeutende Zunahme in der Dicke, so daß sie bei einzelnen Platten das 4 bis 5fache der ursprünglichen Dicke betrug, zugleich hatten die Legirungen ihr Aussehen geändert, sie zeigten auf der Oberfläche glänzende Schuppen von Chlorblei. Bei noch längerem Verweilen der Platten in der Salzsäure theilte sich endlich jede in zwei Platten, nach der Spaltfläche, welche durch die Kanten ging, die durch die Abspaltung der Prismen in der Mitte der Dicke der ursprünglichen Platten entstanden waren. Bei der antimonreichsten Legirung trat diese Erscheinung 8 Tage nach der Abspaltung der Pris-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1664.

men ein. Die Platten waren mürbe, ja zerreiblich geworden, und enthielten Chlorblei durch die ganze Masse hindurch. Derselbe Vorgang zeigte sich bei den antimonärmeren Legierungen, nur bedeutend langsamer, bei reinem Blei aber war derselbe noch nicht zu bemerken. Wird übrigens Luftzutritt zum Blei gestattet, die Bildung von Chlorblei also erleichtert, so zeigt sich auch am reinen Blei nach Monaten deutlich der Beginn der Spaltung.

E. Priwoznik (1) und K. Heumann (2) haben Ihre (3) Abhandlungen über die *Entschwefelung von gelb gewordenem Schwefelammonium durch Kupfer* und über die *Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums* ausführlich mitgeteilt. Heumann erwähnt noch, daß wenn man eine ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen oder Schwefelantimon erwärmt, bis durch das entweichende Ammoniak alle Luft aus dem Gefäße ausgetrieben ist, dann Kupferspähe in die Flüssigkeit wirft und den Kolben luftdicht verschließt, alsbald Zersetzung eintritt, in Folge deren sich das Kupfer in der Schwefelarsenlösung mit gelbbraunen Flocken eines Niederschlages bedeckt, der, wie die qualitative Prüfung ergab, Kupfer, Arsen und Schwefel enthält, während in Schwefelantimonlösung schwarzbraune Flocken ausgeschieden werden, in welchen Kupfer, Schwefel und Antimon zu finden waren.

L. Troost und P. Hautefeuille (4) haben frühere Versuche über die *Absorption des Wasserstoffs durch Kalium und Natrium* von Gay-Lussac und Thénard (5) wiederholt und fortgesetzt. Geschmolzenes Kalium absorbiert den Wasserstoff erst bei einer 200° übersteigenden Temperatur; wenn man dieselbe bis 350 oder 400° erhöht, so geschieht die Aufnahme rascher. Das durch langes Verweilen in dem Gase erhaltene Product ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr brüchig, vom Ansehen eines Silberamal-

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 110. — (2) Ann. Chem. Pharm. 173, 21. — (3) Jahresber. f. 1873, 245 ff. — (4) Ann. chim. phys. [5] 3, 273; Compt rend. 73, 807 u. 968; Dingl. pol. J. 214, 236. — (5) Recherches phys. chimique 1, 176.

ganz, dessen krystallinisches Korn und Glanz es auch besitzt sowie es überhaupt einer wirklichen Legirung sehr ähnlich sieht. Im Wasserstoff oder im Vacuum kühlt es sich schmelzend ohne eine Veränderung zu erleiden. An der Luft bricht es sofort in Flammen aus. Ueber 200° im Vacuum erhitzt fängt es sich zu zersetzen und es findet dann bis 430° eine regelmäßige Dissociation statt, in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt die Zersetzung bei 411° . Die Verbindung hat die Zusammensetzung K_2H (ber. 124.6 Vol. H auf 1 Vol. K, gefunden 126 Vol.). Das Natrium fängt erst bei 300° an den Wasserstoff zu absorbieren und bei 421° hört die Aufnahme auf, wenn das Gas nicht unter einem höheren Drucke als dem gewöhnlichen atmosphärischen steht. Das Product ist so weich, wie das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber kurz vor seinem Schmelzpunkte sehr spröde, pulverisierbar und krystallinisch. Es ist silberweiß, etwas leichter schmelzbar als das Natrium und nicht so veränderlich an der Luft als die Kaliumverbindung. Im Vacuum oder im Wasserstoffstrom kann es unzersetzt geschmolzen werden, in höherer Temperatur zersetzt es sich und zeigt zwischen 330 und 430° eine sehr regelmäßige Dissociation. Sp. Gew. = 0.970. Formel Na_2H (gef. 237 Vol., ber. 238 Vol.). Unter denselben Bedingungen wie das Kalium und Natrium gehen *Lithium* und *Thallium* keine Verbindungen mit dem Wasserstoffe ein, obwohl diese beiden Metalle im Stande sind bei etwa 500° und 760 mm Druck einige Volume des Gases aufzunehmen. — Troost und Hautefeuille betrachten die beschriebenen Verbindungen als Legirungen und den Wasserstoff als Metall. Als das spec. Gew. des mit dem Natrium verbundenen Wasserstoffs ergibt sich 0.630. Aus dem Palladiumwasserstoff berechnet sich das spec. Gew. des Wasserstoffs 0.620 (1).

G. Langbein (2) empfiehlt das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten von Peru eingeführte *Kupferjodür* zur Dar-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 120. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 7

stellung von Jodkalium. Das Kupferjodür wird ausgewaschen, als feines Pulver in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene Lösung von Jodwasserstoffsäure wird durch Zusatz von Jod von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und mit Potasche oder doppelt-kohlens. Kali neutralisirt.

Zur *Darstellung von völlig neutral reagirendem Jodkalium* löst T. B. Groves (1) das käufliche, meistens alkalisch (2) reagirende Jodkalium in der gerade hinreichenden Menge Wasser, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure und fällt das schwefels. Kali durch Weingeist. Beim Verdunsten erhält man dann farblose, völlig reine Krystalle von Jodkalium.

B. Smith (3) stellt *reines kohlens. Kali* durch Erhitzen von 50 Th. Salpeter mit 100 Th. Oxalsäure dar.

H. Lescoeur (4) hat ein *Kalium- und Natrium-Quadrif sulfat* dargestellt. Das *Kaliumsalz* $K_2O, 4 SO_3, 6 H_2O$ erhält man durch Lösen von Kaliumsulfat in heißer concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten in großen perlmutterglänzenden Blättchen, welche an der Luft zerfließen. Sie schmelzen bei 61° und verlieren bei 235° Wasser. Das *Natriumsalz* $Na_2O, 4 SO_3, 6 H_2O$ wird durch Lösen von 1 Th. Natriumsulfat in 3 Th. heißer Schwefelsäure erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in langen Prismen aus. Es ist ebenfalls zerfließlich, aber weniger als das Kalisalz, schmilzt bei 90° und verliert bei 220° Wasser.

Um *Natriummetall mit silberglänzend bleibender Oberfläche aufzubewahren* bringt R. Böttger (5) Natrium in eine Alkohol enthaltende Schale so lange, bis sich eine rein metallische Oberfläche gebildet hat, hierauf schnell in eine zweite Schale mit chemisch reinem Petroleumäther, endlich aus dieser Schale in eine dritte, welche eine gesättigte Lösung von chemisch-reinem

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 669. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 234. — (3) Am. Chemist 5, 120; Chem. News 30, 234. — (4) Compt. rend. 38, 1044. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1536 (Corresp.).

ther enthält. In dieser Flüssigkeit hält
indert.

(1) hat einen *Apparat zur Darstellung*
rieben. Derselbe wurde von Warm-
usgeführt.

it reines *kohlens. Natron* durch Glühen

R. Godefroy (3) eine nicht zu ver-
monchlorid in concentrirter Chlorwasser-
mlösung, so entsteht sogleich ein weißer
blag, welcher auf Zusatz von Salzsäure
e Lösungen der übrigen Alkalimetalle
andlung durchaus keine Fällung. Aus
rschlags in stark verdünnter Salzsäure
npfen deutlich ausgebildete, harte, luft-
che dem hexagonalen System angehören.
zusammensetzung SbCl_3 , CaCl_2 . Die Ver-
itzen zersetzt, ebenso beim Behandeln
nten Säuren ist sie jedoch vollständig
J. P. Sharples (4) und F. Stolba (5)
innchlorid beobachtete Reaction ist des-
die angegebene, weil die Rubidiums Salze
Salzsäure wenn auch nicht ganz unlös-
löslichen Niederschlag geben und weil
niak eine Verunreinigung mit Ammo-

t gefunden, daß die Erde der Limagne
an *Lithium* ist. 100 g der Erde ent-
ithiumcarbonat. Von da geht das Li-
en über, auch Raps und Runkelrüben
gen den früheren Angaben von Gran-

. 1874, 534. — (2) Am. Chemist 5, 120; Chem.
sh. ch. Ges. Ber. 1874, 875. — (4) Jahresber. f.
. 1870, 985. — (5) Compt. rend. 30, 1022.

deau (1). 100 g der Asche dieser Pflanzen enthalten etwa 10 mg Chlorlithium, 100 g Tabakasche dagegen 440 mg. Auch die zahlreichen Mineralwasser der Auvergne enthalten Lithium:

Name der Wässer :		Chlorlithium in 1 l
		mg
Mont-Dore	.	8
Royat, source César	.	9
Clermont	Source des Salins	14
	Source de Jaude	15
	Brunnen Loiselot	18
	Artesischer Brunnen	20
La Bourboule	.	18
Sainte - Neotaire	.	22
Chatel - Guyon	.	28
Saint - Alyre	.	31
Les Roches	.	33
Chateauneuf	.	35
Royat, source de l'établissement	.	35.

Pavesi und Rotondi (2) haben die *Löslichkeit des Kalks in Wasser* auf's Neue bestimmt und folgende Resultate erhalten :

Temp.	Kalk in 1 cbcm Lösung	Diff. für 1°	Theile H ₂ O auf 1 Th. CaO
18°	0.0012717		785
19.5°	0.0012387	0.000005	806
23°	0.0012277	0.000008	814.

Frühere Bestimmungen ergaben :

1 : 778	1 : 780	1 : 780
bei 16° (Dalton)	bei 18° (Bineau)	bei ? (Wittstein).

Nach H. Grimshaw (3) ist das durch Kochen einer concentrirten Chlorcalciumlösung mit Kalkhydrat erhaltene *basische Chlorcalcium* nicht, wie H. Rose angiebt, nach der Formel $3 \text{ CaO}, \text{CaCl}_2 + 16 \text{ H}_2\text{O}$, sondern nach der Formel $\text{CaO}, \text{CaOHCl} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ zusammengesetzt und hat die Constitution $\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{CaOH} \\ \text{CaCl} \end{array} \right.$ $+ 7 \text{ H}_2\text{O}$. Das Salz bildet weiße Nadeln, welche zuweilen eine

(1) Jahresber. f. 1872, 234. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 198; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 817 (Corresp.). — (3) Chem. News 30, 280.

nem ganzen Zoll erreichen; wird aufbewahrt, so hält es sich unverändert unter Anziehung von freier Schwefelsäure oder über Aetzkalk einen Theil des Krystallwassers. Aetzkalkium und Calciumhydrat. Versucht, in welchem Verhältnisse Chlorkalk sein wirksames Chlor verliert, wenn es mit Aetzkalk — es war zu Aetzkalk angewandt — wurden in etwa 100 Glasflaschen vor dem directen Sonnenlicht. Die von Zeit zu Zeit durch angestellten Analysen ergaben

a.	A ₁	A ₂
	87.4 Proc.	87.1 Proc.
	87.8	86.8
	87.1	86.6
	87.1	86.4
	86.7	86.0
	86.6	85.8
	86.6	85.8
	86.6	85.8
	86.4	85.7
	86.0	85.2
	85.4	84.8
	85.1	84.8
	83.8	83.2
	83.8	82.8
	82.8	80.9
	82.2	80.0
	81.2	80.2
a.	B ₁	B ₂
	85.2 Proc.	86.7 Proc.
	84.8	86.4
	84.6	86.1
	84.4	85.9
	84.2	85.7

			B ₁	B ₂	B ₃
			Proc.	Proc.	Proc.
Februar	4., 1873		81·8	84·2	85·4
	12., "		81·6	84·2	85·4
März	22., "		81·6	84·2	85·3
	31., "		81·3	84·2	84·8
April	15., "		81·3	84·0	84·7
	24., "		81·2	84·0	84·6
Mai	6., "		81·0	83·9	84·5
	26., "		80·4	83·4	84·2
Juni	18., "		80·0	82·9	83·8
Juli	4., "		29·6	82·8	83·0
August	8., "		27·9	81·8	81·6
September	8., "		26·8	80·8	80·8
October	27., "		—	29·0	29·8
November	19., "		—	28·8	29·0
Februar	8., 1874		22·2	27·9	28·0
			C ₁	C ₂	C ₃
			Proc.	Proc.	Proc.
Januar	20., 1873		81·8	87·6	87·6
	28., "		81·6	87·5	87·6
Februar	4., "		81·4	87·4	87·4
	12., "		81·4	87·2	87·4
März	8., "		81·4	87·2	87·4
	22., "		81·4	87·0	87·8
	31., "		81·0	86·7	87·0
April	15., "		80·8	86·5	87·0
	24., "		80·8	86·4	86·9
Mai	6., "		80·7	86·2	86·9
	24., "		80·5	85·9	86·5
Juni	18., "		80·2	85·0	86·0
Juli	4., "		29·7	84·8	85·8
August	8., "		28·6	82·5	84·8
September	8., "		27·8	81·5	84·8
October	27., "		27·8	80·2	83·2
November	19., "		26·9	29·8	82·9
Februar	8., 1874		26·4	28·2	82·8

Daraus geht hervor, daß der Verlust an wirksamem Chlor während der warmen Sommermonate größer ist, als während der Wintermonate, und daß stärkerer Chlorkalk verhältnißmäßig nicht mehr Chlor verliert, als schwächerer.

C. Göpner (1) bemerkt gegenüber den von Schor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 270.

ten über die *Constitution des* illation des frisch bereiteten verdünnter oder auch concen- nach älteren Anschauungen in s. Calcium nicht vollständig und keine Spur unterchloriger anz anders verhielt sich ein bürischen Luft preisgegebenes htes Präparat. Beide lieferten, behandelt, neben viel Chlor ger Säure. Göpner spricht ihrten Thatsache, daß man mit Salpetersäure unterchlorige b, da die Salpetersäure ihrer i sehr leicht im Stande sein sfindliches Chlor in unterchlo- fernere Stütze für die Formel Aufschließung des Chlorkalks des activen Chlors sei sub- Essigsäure getreten, während en dürfte, wenn unterchlorige. gleichen Molekülen die Consti- dling's Auffassung des Chlor- annt, doch hätte Er dieselbe en. Er sei aber später durch ser Formel gelangt, habe aber nmer (2) octroirte „directe die sich durch Säuren wieder dacht.

rkt gegenüber Göpner, daß

nch ich habe aus der Arbeit Göpner's können, daß Er den Chlorkalk als rachtet. A. M. — (8) Deutsch. ch.

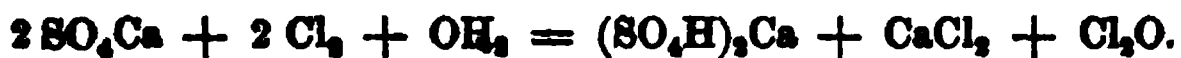
bei den Untersuchungen, welche F. K o p f e r auf Seine Veranlassung unternommen habe, durch Destillation von aus zu Staub gelöschtem gebranntem Marmor und möglichst trockenem und salzsäurefreiem Chlor dargestellten Chlorkalk mit verdünnter Schwefelsäure stets eine beträchtliche Menge unterchlorige Säure entstanden sei. G ö p n e r's Einwurf, daß bei der Destillation des Chlorkalks mit Salpetersäure möglicherweise das frei werdende Chlor oxydirt werden könne, sei ganz unhaltbar, denn zur Darstellung von Chlor benutze man ja fast immer die Einwirkung oxydierender Körper auf Salzsäure und eine Oxydation von Chlor finde nur statt in Gegenwart eines basischen Oxyds. Die Wirkung der Essigsäure aber bewiese gar nichts.

E. R i c h t e r s und G. J u n k e r (1) haben eine ausführliche Abhandlung über *Chlorkalk* veröffentlicht. Nach einer kritischen Besprechung der früheren Untersuchung kommen Sie zu dem Resultat, daß die Formel COCl_2 als die wahrscheinlichste zu betrachten sei. Sie haben gefunden, daß vermittelt verdünnter Phosphorsäure (welche nach Ihren Versuchen nicht auf Chlorkalcium einwirkt) nur Chlor und fast gar keine unterchlorige Säure (2) aus trockenem Chlorkalk entwickelt wird. Dadurch halten Sie es für bewiesen, daß der trockene Chlorkalk kein Gemenge von unterchlorigs. Kalk und Chlorkalcium ist. Die im trockenen Chlorkalk vorhandene bleichende Verbindung zerfällt aber nach Ihnen unter dem Einfluß des Wassers in Chlorkalcium und unterchlorigs. Kalk, so daß beide letztere als solche in Lösung vorhanden sind. Das Chlorkalcium, welches stets in geringer Menge in dem Chlorkalk als solches vorhanden ist, entsteht außer den von G ö p n e r (3) angegebenen Ursachen auch noch dadurch, daß ein Theil des durch Feuchtigkeit ge-

(1) Dingl. pol. J. 211, 31; Monit. scientif. [3] 4, 349. — (2) Die quantitative Bestimmung des Chlors und der unterchlorigen Säuren führten sie nicht nach der Methode von W o l t e r s sondern auf die Weise aus, daß 20 cbcm mit $\frac{1}{10}$ arsenigsaurem Natron einerseits titirt, andererseits 20 cbcm mit NH_3 abgedampft und darauf unter Zusatz von K_2CrO_4 mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung titirt wurden. — (3) Jahresber. f. 1873, 249.

bildeten unterchlorigs. Kalks in chlors. Kalk und Chlorcalcium zerfällt. Daß im Chlorkalk immer eine beträchtliche Menge von Kalkhydrat vorhanden ist, das nicht mehr von Chlor angegriffen wird, rührt nach Richters und Junker daher, daß durch gebildetes Chlorcalcium und auch durch den Chlorkalk selbst dem Chlor die Feuchtigkeit entzogen wird und trockenes Chlor nicht auf Kalkhydrat einwirkt. Ein Kalkhydrat, welchem 5 Proc. Chlorcalcium zugesetzt waren, nahm nur 0.5 Proc. Chlor auf. Die Hygroskopicität des Chlorcalciums verhält sich nach Ihren Versuchen zu der des Chlorkalks wie 1 : 5.

W. Wolters (1) hat eine Untersuchung über die *Constitution des Chlorkalks* veröffentlicht. Er stellte zunächst durch die von ihm gefundene quantitative Trennungsmethode von Chlor und unterchloriger Säure fest, daß durch Destillation von Chlorkalk mit zur Zersetzung gerade genügenden Mengen Säure stets Chlor und unterchlorige Säure erhalten werden, und daß das Verhältniß beider von der Natur der angewandten Säure abhängt. Wird aber schwefels., phosphors., kohlens. Kalk mit frisch bereitetem Chlorwasser destillirt, so bildet sich auch dann stets eine ziemliche Menge unterchloriger Säure :



Wegen dieser Reaction läßt sich durch eine Umsetzung des Chlorkalks mit Säuren die chemische Constitution desselben nicht erkennen. Bei den weiteren Versuchen wurde dann beobachtet, daß eine Verschiedenheit im Verhalten von Bleichkalk und Bleichalkali vorhanden ist. Alkalische Bleichkalklösung gab beim Erhitzen Chlor, alkalische Lösung von Bleichalkali nicht. Letzteres wurde auch von Kohlensäure nicht so stark angegriffen als Bleichkalk und demzufolge vermuthet, daß unterchlorige Säure Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben vermöchte. Ein directer Versuch mit durch Schütteln von Chlorgas und Wasser mit Quecksilberoxyd und darauffolgender Destillation erhaltener unterchloriger Säure bestätigte dies durchaus. Kam das verschie-

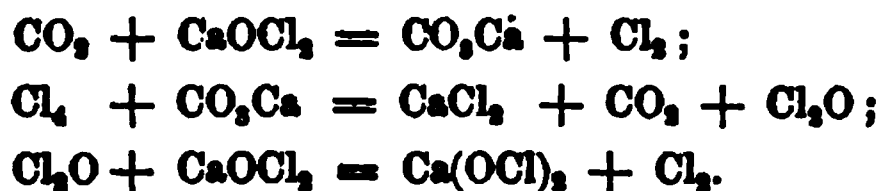
(1) J. pr. Chem. [2] 10, 128; Dingl. pol. J. 214, 140.

dene Verhalten von Bleichalkali und Bleichkalk gegen Kohlensäure daher, daß das Bleichalkali KOCl , der Bleichkalk CaOCl_2 ist, so war es wahrscheinlich, daß die unterchlorige Säure aus Bleichkalk Chlor entwickelte :



Bestand im Chlorkalk nur unterchlorigs. Kalk, so konnte durch den Einfluß der unterchlorigen Säure nur dann Chlor auftreten, wenn der Sauerstoff derselben zur Bildung von chloriger Säure oder Chlorsäure verwandt wurde. Brachte also Wolters unterchlorige Säure und Chlorkalk in verdünnten Lösungen bei Vermeidung der Erhitzung zusammen, unter welchen Verhältnissen unterchlorige Säure in der Chlorkalklösung nur sehr langsam chlorigs. und chlors. Kalk erzeugt, so ließ sich durch den Verlauf der Reaction erkennen, ob in der Chlorkalklösung die Verbindung CaOCl_2 existirt. Es wurden zur Ausführung dieser Reaction abgemessene Mengen von Lösungen unterchloriger Säure und eines Chlorkalks, welcher durch Chlor gesättigt war, einzeln mit Quecksilber geschüttelt und daneben gleiche Theile der Lösungen erst gemischt und dann mit Quecksilber geschüttelt. Wurde dann beiderseits die Menge, des Quecksilbers, welches als Oxydul und welches als Oxyd vorhanden war, bestimmt, so mußte sich herausstellen, ob CaOCl_2 oder $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in der Lösung des Bleichkalks existirt, denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen bei erhöhter Temperatur oder starker Concentration chlors. Kalk gebildet. Das Resultat dieser Versuche sprach für die Existenz von CaOCl_2 . — Durch die Versuche über die Veränderung, welche eine Chlorkalklösung bei Gegenwart von freiem Chlor und kohlens., phosphors. u. s. w. Kalk erfährt, stellte Wolters fest, daß in der Chlorkalklösung durch den Einfluß der genannten Körper allmählich aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung eine durch dieselbe schwer angreifbare entsteht. Der Vorgang hierbei verläuft wahrscheinlich folgendermaßen. Aus CaOCl_2 wird durch Kohlensäure der Luft Chlor frei gemacht, das Chlor wirkt auf kohlens. Kalk

unter Bildung von Chlorcalcium, unterchloriger Säure und Kohlensäure ein und diese beiden letzteren wirken wieder auf CaOCl_2 :



Ist freies Chlor und schwefels., phosphors. u. s. w. Kalk vorhanden, oder wird das Chlor durch Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. frei gemacht, so finden die Reactionen :



u. s. w. und dann wieder der Einfluß der unterchlorigen Säure auf CaOCl_2 statt. Das Endresultat von allen diesen Vorgängen ist, daß aus CaOCl_2 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ entsteht.— In Bezug auf das Vorkommen des freien Aetzkalks im Chlorkalk ist Wolters der Ansicht Göpner's (1), daß ein Theil des Aetzkalks stets umhüllt wird und so der weiteren Einwirkung des Chlors widersteht. Nur nimmt Er an, daß nicht allein gebildetes Chlorcalcium, wie Göpner meint, diese Umhüllung bewirkt, sondern auch die entstehende Bleichverbindung selbst. Die Ansicht von Richters und Junker, daß der Chlorkalk dem einwirkenden Chlor die Feuchtigkeit entziehe und dann das trockene Chlor auf den Aetzkalk nicht weiter wirke, hält Wolters nicht für richtig.

E. Reichardt (2) stellt *jods. Kalk* durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Jod oder Jodnatrium, Jodkalium u. s. w. dar. Setzt man eine klar filtrirte Lösung von Chlorkalk zu einer Lösung von Jodkalium, bis bei weiterem Zusatze keine Ausscheidung von Jod mehr stattfindet, so beginnt sehr bald eine Krystallisation von *jods. Kalk* ($\text{CaJ}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$), welcher bei ruhigem Stehen oft in prachtvoll glänzenden prismatischen Krystallen sich gruppenweise anhäuft. Aus dem *jods. Kalk* läßt sich dann leicht die *Jodsäure* durch Zusatz der entsprechenden

(1) Jahresber. f. 1878, 249. — (2) Arch. Pharm. [8] 5, 109.

Menge von Schwefelsäure gewinnen. Da das Salz verwittert, ist es zweckmässig, den Kalk in einer Probe zu bestimmen und darauf die Schwefelsäure zu berechnen.

Lecoq de Boisbaudran (1) ist in *Bezug auf die Löslichkeit des Gypses* der Ansicht, dass die von Marignac (2) hierfür angegebenen Zahlen etwas zu groß, die früher von ihm angegebenen aber etwas zu klein seien, so dass das Mittel aus beiden Bestimmungen der Wahrheit am nächsten kommen werde. Danach würde 1 Th. Gyps bei 12·5° von 500 Th. Wasser gelöst werden.

Nach F. Caro (3) löst sich 1 Th. kohlens. Kalk in 333 Th. kohlensäurehaltigem Wasser. Die *Löslichkeit des Calciumcarbonats* ist nicht direct abhängig vom Druck und der Temperatur des Wassers, sondern nur bis zu einem gewissen Grade von der Menge der vorhandenen Kohlensäure.

Nach E. Pollacci (4) bildet sich in einem mit Wasser befeuchteten Gemenge von *Schwefel und Calciumcarbonat Gyps* und zwar wird diese Bildung durch die organischen Substanzen der Ackererde befördert. Bei Anwendung von 20 bis 25 g hat Pollacci in den heißesten Sommertagen bereits nach 3 Stunden eine geringe Menge Gyps auffinden können. Nach Peruggi und Pelloggio (5) bildet sich dabei auch unterschwefligs. Kalk. Auch die Carbonate von Ba, Sr und Mg werden unter gleichen Verhältnissen in Sulfate verwandelt, am langsamsten das Magnesiumcarbonat. Es handelt sich hierbei nach Pollacci um eine directe Oxydation des Schwefels :



Auch in denjenigen Fällen, wo Calciumcarbonat unter dem Einfluss von H_2S in Gyps übergegangen sei, werde der H_2S nicht direct oxydirt, sondern vielmehr erst der aus letzterem durch den Sauerstoff der Luft ausgeschiedene Schwefel.

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 477. — (2) Jahresber. f. 1878, 44. — (3) Arch. Pharm. [3] 4, 145. — (4) Gazz. chim. ital. 1874, 177 u. 245 u. 469; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1295 (Corresp.) u. 1462. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.).

A. Cossa (1) hatte schon auf eine frühere kurze Mittheilung Pollacci's über diesen Gegenstand eine solche Gypsbildung nicht anerkennen wollen. Pollacci (2) hat aber darauf gezeigt, daß das Sulfat sich allmählich beim Eintrocknen des Gemenges von Calciumcarbonat, Schwefel und Wasser an der Luft bildet.

Nach G. Belucci (3) entsteht so der Gyps erst nach längerer Zeit (75 bis 80 Tagen) und nur in geringer Menge. Die Gypsbildung erfolgt aber rascher, wenn dem Carbonat die in der Ackererde enthaltenen organischen und anderen Stoffe beigemengt sind.

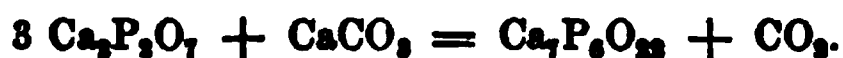
J. Joffre (4) giebt einige Notizen über die Einwirkung von *kohlens. Kalk auf löslichen phosphors. Kalk* und auf *Superphosphata*.

M. J. Kolb (5) bespricht die Bildung von *Calciumsuperphosphat*. Er kommt zu dem Resultat, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf dreibasisch-phosphors. Kalk zuerst freie Phosphorsäure und schwefels. Kalk gebildet werden und daß dann die freie Phosphorsäure mit letzterem sich umsetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich hierbei, auch bei einem Ueberschuß von dreibasisch-phosphors. Kalk, Monocalciumphosphat, in der Hitze zerfällt letzterer aber wieder in freie Säure und Bicalciumpyrophosphat.

F. Wibel (6) hat das *Verhalten der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat bei höherer Temperatur* untersucht. Er kommt zu den Resultaten: Die *Calciumpyro- wie -orthophosphate*, sowie die *Apatit-Verbindungen* zersetzen sich beim Glühen mit Calciumcarbonat dergestalt, daß ein Theil CaO des letzteren in eine feste Verbindung mit dem Phosphat eintritt und durch Ammoniumcarbonat nicht zu CaCO_3 regenerirt wird. Der Grad der Zersetzung ist von der Constitution des Phosphats, von dem

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 26; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 360 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 819 (Corresp.). — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 179; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 819 (Corresp.). — (4) Monit. scientif. [3] 4, 1065. — (5) Chem. News 39, 235. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 220; J. pr. Chem. [2] 9, 113.

Mischungsverhältniß, von der Stärke und Dauer des Glühens und von der Gegenwart organischer Substanzen abhängig, und zwar wird derselbe durch die letzten beiden Momente wesentlich gesteigert. Die Zersetzungsvorgänge beruhen bei dem Calciumpyrophosphat auf dem Streben in das neutrale Orthophosphat überzugehen, bei den neutralen Orthophosphaten auf der Neigung zur Bildung basischer Salze und bei den apatitähnlichen Phosphaten auf dem Austausch des CaCl_2 gegen CaO . Aus einem stark geglühten Gemische von 6 Th. *Pyrophosphat* $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und 1 Th. CaCO_3 wurde z. B. nach vollständigem Auslaugen des CaO mit Wasser ein Phosphat als Rückstand erhalten, welches in Salpetersäure ziemlich schwer löslich war und die Zusammensetzung $7 \text{CaO}, 3 \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_7\text{P}_3\text{O}_{22}$ ergab :



Versuche mit dem *neutralen Phosphat* führten auf die Bildung eines Salzes $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{1}{5} \text{CaO}$ oder $5 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{CaO}_5$. *Apatit* zersetzt sich nach der Gleichung :



Die Bedeutung dieser Thatsachen für die analytische Chemie ist klar. Die von A e b y (1) ausgeführten Knochenanalysen sind danach bezüglich der Kohlensäure resp. des Calciumcarbonats nicht richtig.

C. A e b y (2) vertheidigt dem gegenüber Seine Ansichten über die *Zusammensetzung des Knochenphosphats* und hebt den großen Fluorgehalt der Pfahlbautenknochen als für Seine Ansicht besonders beweisend hervor. Auf die Metamorphose der Knochen und nicht bloß auf analytische Daten sich stützend resumirt Er dann Seine Behauptungen in Folgendem : Elfenbein und Knochen liegt ein basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen läßt. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphats, des Kalkhydrats und des Kalkcarbonats, das letztere diejenigen des Orthophosphats

(1) Jahresber. f. 1872, 237. — (2) J. pr. Chem. [2] 2, 469.

und Kalkcarbonats. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen mit weit geringerer Affinität an Kalk gebunden, als wie in der Kreide; die Affinität der Kohlensäure zum Kalk erscheint demnach zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor in Verbindungen aufzunehmen, läßt sich auf die Neigung des Atomcomplexes zurückführen, die locker gebundene Kohlensäure auszutauschen, um einen festeren Atomcomplex zu bilden. Die Verschiedenheit in der Constitution von Orthophosphat (Schmelz) und Knochenphosphat ist durch die ganz verschiedenen Affinitätswirkungen beider Atomcomplexes dargethan.

C. Rammelsberg (1) hat übereinstimmend mit früher von Ihm gemachten Beobachtungen gefunden, daß das *Glühproduct von salpeters. Baryt* nicht sowohl Baryt, als eine *sauerstoffreichere Verbindung* sei. Es hat nach Ihm die constante Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{O}_4 = 2 \text{BaO} + \text{BaO}_2$. Starkes Glühen entzieht der Verbindung keinen Sauerstoff, falls sie nicht mit Kohlensäure in Berührung kommt. Bei der Analyse ist die Jodprobe nicht verwendbar, dagegen Anwendung von übermangans. Kali sehr zweckmäßig. Die Analyse eines *Barymsuperoxyds* ergab, daß dasselbe nicht genau $= \text{BaO}_2$, sondern nahe Ba_3O_7 war. Man könnte ein solches Oxyd wohl als $2 \text{BaO}_2 + \text{BaO}$ ansehen und darin eine Bestätigung für die Existenz des letzteren erblicken.

Sarrazin (2) beschreibt einen von Ihm zur *Darstellung größerer Mengen von Magnesia usta* verwendeten eisernen Topf.

J. Thomsen (3) bemerkt, daß das von A. Welkow (4) beschriebene *Beryllium-Platinchlorid* $\text{BePtCl}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$ schon früher von Ihm (5) dargestellt worden sei. Er fand in demselben 9 Mol. Krystallwasser, C. Marignac (6) zeigte aber, daß das vollkommen trockene Salz nur 8 Mol. enthielt, was Thomsen auch später als richtig fand. Marignac bestätigte die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 542. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 51. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 75. — (4) Jahresber. f. 1873, 258. —

(5) Jahresber. f. 1870, 318. — (6) N. Arch. ph. nat. 1870, 374.

von Thomsen angegebene tetragonale Form der Krystalle und bestimmte den Polkantenwinkel des Quadratoctaëders zu 115° .

A. Welkow (1) hat das dem früher beschriebenen Beryllium-Platinchlorid (2) analoge *Beryllium-Palladiumchlorid* dargestellt. Die Verbindung bildet sich beim sehr langen Stehen der gemischten Lösungen von Beryllium- und Palladiumchlorid über Schwefelsäure. Den erst ausgeschiedenen Kryställchen folgte bald eine reichliche Menge deutlich ausgebildeter Krystalle. Dieselben sind dunkelrothbraune einfache quadratische Täfelchen, welche bei mäßiger Dicke undurchsichtig und noch hygroskopischer sind als jene des Beryllium-Platinchlorids. Nach dem Habitus ist eine Isomorphie der beiden Substanzen anzunehmen. Das Salz ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{BePdCl}_6 + 8 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Be} = 9.4$). Es verliert bei 130° den gesamten Wassergehalt.

Erhitzt man, nach A. Welkow (3), die concentrirte Lösung des Beryllium-Palladiumchlorids, so entweicht Chlor und die Lösung enthält nun *Beryllium-Palladiumchlorür*. Die nämliche Verbindung erhält man durch Verdampfen concentrirter Lösungen von Berylliumchlorid mit Palladiumchlorür über Schwefelsäure in tiefbraunen tafelförmigen Krystallen. Dieselben sind so hygroskopisch, daß eine krystallographische Untersuchung unmöglich war. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{BeCl}_2 + \text{PdCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Es ist auch in Alkohol und Aether löslich. — Bringt man eine Lösung von *Berylliumjodid* mit der äquivalenten Menge von *Wismuthjodid* oder *Antimonjodid* zusammen, so bilden sich beim Verdampfen über Schwefelsäure schon nach wenigen Tagen schön ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge. Dasselbe ist der Fall, wenn man anstatt einer Lösung von Berylliumjodid eine solche von *Aluminiumjodid* anwendet. Allein diese Krystalle sind so hygroskopisch, daß eine genaue chemische und krystallographische Untersuchung nicht auszuführen war. Es

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 88. — (2) Jahresber. f. 1873, 258. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 808.

konnte in krystallographischer Beziehung nur so viel constatirt werden, daß die Verbindungen des Berylliums einen völlig von den analogen Aluminiumverbindungen verschiedenen Habitus besaßen; die Krystalle der Berylliumverbindungen waren langgezogene Säulen, die der Aluminiumverbindungen niedere Tafeln. — Doppelchloride des Berylliums mit Alkalimetallen konnten nicht erhalten werden.

S. Jolin (1) hat eine Untersuchung über die *Verbindungen des Cers* veröffentlicht. Das reine *Ceroxyd* wurde nach der Methode von Mosander durch Behandeln der gemischten Oxydhydrate mit Chlor erhalten. Jolin hat beschrieben :

$\text{CeCl}_2(2) + 7 \text{H}_2\text{O}$. Farblose große Krystalle.

$\text{CeCl}_2 + 4 \text{HgCl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Hexaëder.

$\text{CeCl}_2 + \text{PtCl}_4 + 18 \text{H}_2\text{O}$. Orangefarbene große Tafeln.

$\text{CeCl}_2 + \text{AuCl}_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$. Gelbe zerfließliche Prismen.

$\text{CeBr}_2 + x \text{H}_2\text{O}$. Sehr zerfließliche Nadeln.

$\text{CeBr}_2 + \text{AuBr}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Dunkelbraune glänzende Krystalle.

$2 \text{CeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Gelatinöser Niederschlag.

$\text{Ce}(\text{CNS})_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Prismen.

$\text{Ce}(\text{CNS})_2 + 3 \text{Hg}(\text{CN})_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Gut ausgebildete tafelförmige Krystalle.

$\text{Ce} \left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{K} \end{array} \right\} (\text{CN})_2\text{Fe} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Weißes Pulver.

$\text{Ce}_2(\text{CN})_2\text{Fe} + 8 \text{H}_2\text{O}$.

$2 \text{Ce}(\text{CN})_2 + 3 \text{Pt}(\text{CN})_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$. Gelbgrüne Prismen.

$(\text{NO}_2)_2\text{Ce} + 6 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{ClO}_2)_2\text{Ce} + 8 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{JO}_2)_2\text{Ce} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Weißer unkrystallinischer Niederschlag.

$(\text{SO}_4)_2\text{Ce}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}, + 6 \text{H}_2\text{O}, + 8 \text{H}_2\text{O}, + 9 \text{H}_2\text{O}$ und $+ 12 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SO}_4)_2\text{Ce}_2 + 3 \text{SO}_4\text{K}_2$.

$(\text{SO}_4)_2\text{Ce}_2 + 2 \text{SO}_4\text{K}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SO}_4)_2\text{Ce}_2 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Abgeplattete Prismen.

$(\text{SO}_4)_2\text{Ce}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Weißes krystallinisches Pulver.

$(\text{SeO}_4)_2\text{Ce}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}, + 9 \text{H}_2\text{O}$ und $+ 12 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SeO}_4)_2\text{Ce}_2 + 5 \text{SeO}_4\text{K}_2$.

$(\text{SeO}_4)_2\text{Ce}_2 + \text{SeO}_4(\text{NH}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Kleine gut ausgebildete Prismen.

$(\text{SeO}_4)_2\text{Ce}_2 + \text{SeO}_4\text{Na}_2 + 5$ (oder 4?) H_2O . Kleine farblose Krystalle.

$(\text{SeO}_3)_2\text{Ce}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SeO}_3)_2\text{CeH} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 533. — (2) Ce = 138.

$(S_2O_8)_3Ce_2 + 24 H_2O$. Große hexagonale Krystalle.

$(SO_3)_3Ce_2 + 8 H_2O$.

$(CO_3)_3Ce_2 + 5 H_2O$.

$(CO_3)_3Ce_2 + CO_3K_2 + 3 H_2O$.

$(CO_3)_3Ce_2 + 2 CO_3Na_2 + 2 H_2O$.

$PO_4Ce + 2 H_2O$.

$P_2O_7HCo + 3 H_2O$.

$(CO_2H)_3Ce$.

$2 (C_2H_3O_2)_2Ce + 3 H_2O$. Kleine biegsame Nadeln.

$(C_2O_4)_3Ce_2 + 9 H_2O$.

Fr. Frerichs (1) hat eine vorläufige Mittheilung über *Lanthan- und Didymverbindungen* veröffentlicht. Zur *Trennung von Lanthan und Didym* wendet Frerichs zwei Wege an. 1) Lanthanoxyd und Didymoxyd verwandeln sich, in Chlorgas gelinde geglüht, unter Feuererscheinung in Oxychloride von den Formeln $La_2O_2Cl_2$ (2) und $Di_2O_2Cl_2$. Das Lanthanoxychlorid wird von kochendem Wasser nicht verändert, während das Didymoxychlorid in $DiCl_2$ und $2 Di(OH)_2$ übergeht. Didymchlorid und Lanthanoxychlorid setzen sich aber nach der Gleichung um :



War also so viel Lanthan in dem ursprünglichen Gemisch der beiden Oxyde enthalten, daß auf 6 Aequivalente Didym mindestens 3 Aequivalente Lanthan in Reaction treten konnten, so enthielt die Lösung nach mehrtägigem Digeriren nur noch Lanthanchlorid und der Niederschlag bestand aus Didymhydroxyd und Lanthanoxychlorid. War mehr Didym vorhanden, so wurde nur ein an Lanthan reicheres Präparat erhalten, welches dann, noch ein oder mehrmals derselben Operation unterworfen, ein reines Präparat lieferte. 2) Kennt man ungefähr den Gehalt des Oxydgemenges an Lanthan, so kann man folgendermaßen verfahren. Das Gemenge der beiden Oxyde wird in Salpetersäure gelöst und der Lösung so viel einer titrirten Schwefelsäure hinzugefügt, daß nicht alles Lanthan in schwefels. Salz übergeführt werden kann. Nach mehrtägigem Stehen hat sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 798. — (2) La = 92, Di = 95.

dann alle Schwefelsäure mit dem positiveren der beiden Metalle, mit dem Lanthan, verbunden. Durch Abdampfen und gelindes Glühen wurde dann das salpeters. Salz zersetzt und dadurch in Wasser unlöslich gemacht, während das schwefels. Salz mit Wasser ausgezogen werden kann. Setzt man umgekehrt so viel Schwefelsäure zu der salpeters. Lösung, daß alles Lanthan und ein Theil des Didym's in schwefels. Salz verwandelt wird, so erhält man beim Abdampfen und gelindem Glühen einen nur Didym enthaltenden Rückstand. Um die Reinheit des so gewonnenen Lanthans und Didyms festzustellen, wurden folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

LaO . Ein Oxyd mit höherem Sauerstoffgehalt wurde nicht mit Sicherheit beobachtet.

$\text{La}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Grauweiße Masse, sich beim Kochen mit Wasser nur spurenweis lösend.

$\text{LaSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle.

PO_4HLa . Gelatinöser Niederschlag.

DiO .

Di_2O_3 . Durch sechstündiges Erhitzen von DiO aus $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$ in einer Sauerstoffatmosphäre im Porcellantiegel. Braune Masse.

$\text{Di}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Graues Pulver.

$\text{DiSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Di}(\text{NO}_3)_3$. Schmilzt unzersetzt bei 300° und bildet dann eine rosaroth Salzmasse.

P. T. Cleve (1) hat eine Untersuchung über *Lanthan* veröffentlicht. Die beste Methode um reines Lanthanoxyd zu erhalten besteht darin, eine Lösung von salpeters. Lanthan und Didym unvollständig durch Ammoniak zu fällen. Es fällt dann zuerst basisches Didymnitrat und durch wiederholte theilweise Fällung erhält man zuletzt eine Lösung von reinem salpeters. Lanthan, welche man dann durch Oxalsäure füllt. Das Atomgewicht ergab sich durch Ueberführung einer gewogenen Menge Lanthanoxyd (dasselbe war nach einer spectralanalytischen Untersuchung von Thalén vollständig rein) in Lanthansulfat im Mittel zu 139.15 (Maxim. = 139.49, Minim. = 138.95), eine Zahl, welche mit der von Marignac (2) gefundenen 138.72 ziemlich

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 196; N. Arch. ph. nat. 50, 212. — (2) Jahresber. f. 1873, 268. Marignac fand 92.5 wenn das Oxyd LaO , also 138.72 wenn das Oxyd = La_2O_3 .

nahe übereinstimmt, so daß 139 als das richtige Atomgewicht zu betrachten ist (Oxyd = La_2O_3). Cleve hat untersucht :

La_2O_3 . Weißes Pulver, spec. Gew. = 6.53 bei 17°.

LaH_2O_2 . Entsteht aus La_2O_3 beim Befeuchten mit lauem Wasser unter Wärmeentwicklung (analysirt nach dem Trocknen bei 100°).

$\text{LaCl}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Voluminöse farblose Prismen. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

$\text{LaBr}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Dem Chlorür ähnlich.

$\text{LaCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 13 \text{H}_2\text{O}$. Große orangefarbene Tafeln.

$\text{LaCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$. Große dunkelgelbe Krystalle, sehr hygroskopisch.

$\text{LaBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Glänzende dunkelbraune Krystalle.

$2 \text{LaFl}_3 + \text{H}_2\text{O} (?)$. Gelatinöser Niederschlag.

$\text{K} \left\{ \begin{array}{l} \text{La} \end{array} \right\} (\text{CN})_6\text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Gelblichweißes krystallinisches Pulver.

$2 \text{La}(\text{CN})_3 + 3 \text{Pt}(\text{CN})_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$, Gelbgrüne Prismen.

$\text{La}(\text{CNS})_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Zerfließliche Nadeln.

$\text{La}(\text{CNS})_3 + 3 \text{Hg}(\text{CN})_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{NO}_3)_3\text{La} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Große Krystalle.

$(\text{ClO}_4)_3\text{La} + 18 \text{H}_2\text{O}$. Farblose, sehr zerfließliche Nadeln.

$(\text{JO}_3)_3\text{La} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Weißer voluminöser Niederschlag.

$\text{JO}_3\text{La} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{CO}_2\text{H})_3\text{La}$. Weißes krystallinisches Pulver.

$2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{La} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln.

$(\text{SeO}_4)_3\text{La}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Prismen.

$(\text{SO}_4)_3\text{La}_2 + 4 \text{SO}_4\text{K}_2$.

$(\text{SeO}_4)_3\text{La}_2 + \text{SeO}_4\text{K}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SO}_4)_3\text{La}_2 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SeO}_4)_3\text{La}_2 + \text{SeO}_4(\text{NH}_4)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SO}_4)_3\text{La}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SeO}_4)_3\text{La}_2 + \text{SeO}_4\text{Na}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SO}_3)_3\text{La}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{SeO}_3)_3\text{La}_2 + 3 \text{SeO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Krystallinisches Pulver.

$(\text{S}_2\text{O}_6)_3\text{La}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$. Hexagonale Krystalle.

$(\text{CO}_3)_3\text{La}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. (Lanthanit.)

$(\text{CO}_3)_3\text{La}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{La}(\text{Co})_{\text{O}_2}^{\text{Fl}}\text{CO}$. Hamartit, nach den Analysen von Nordenskiöld.

$(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{La}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Weißes krystallinisches Pulver.

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\text{La}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3\text{La}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{P}_2\text{O}_7\text{HLa} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Wenn, wie hier geschehen, das Lanthan dreiatomig angenommen wird, so haben dann die Metalle Yttrium, Lanthan die nämlichen numerischen Beziehungen ihrer Atomgewichte wie Rubidium und Cäsium, oder Strontium und Baryum :

176 Y = 89.56
87 La = 139.

T. Cleve (1) untersucht wor-
e schon bei Lanthan bemerkt,
alpeters. Lösung rein erhalten.
zuletzt in sehr wenig lösliches
iesem durch Glühen reines Di-
icht, wie bei Lanthan bestimmt,
stimmungen zu 147.01 (Maxim.
Marignac fand 143.6 bis 144.

Gew. = 6.852.

Prismen.

Prismen.

refarbene Tafeln.

unklere Krystalle.

raune Krystalle.

er Niederschlag.

ziggelbe Prismen.

er.

1.

hliche Nadeln.

stßer Niederschlag.

ver.

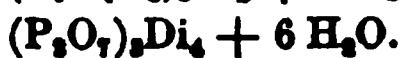
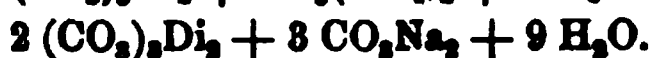
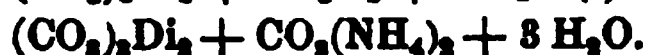
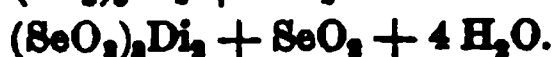
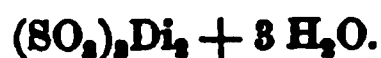
sbildete Krystalle, isomorph mit Erbium-

rothe Nadeln.

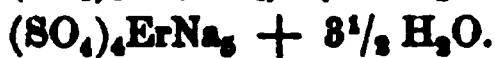
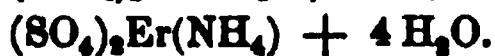
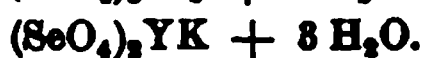
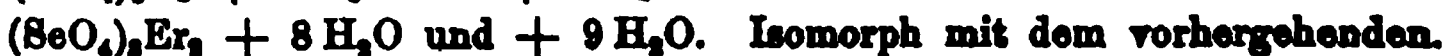
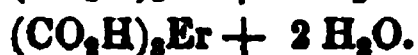
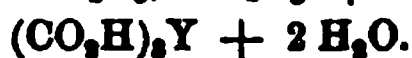
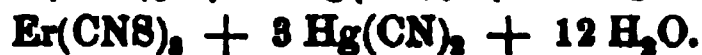
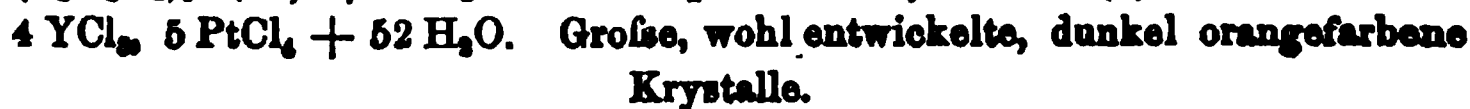
, lösliche Krystalle.

allinisches Pulver.

gut ausgebildete Krystalle.



Die fortgesetzten Untersuchungen P. T. Cleve's (1) über *Erbium und Yttrium* haben ihn dazu geführt, diese Metalle nicht, wie Er (2) früher annahm, als zweiatomig, sondern wie Lanthan und Didym als dreiatomig aufzufassen. Die *Atomgewichte* sind dann also $Y = 89.55$, $Er = 170.55$. Cleve beschreibt :



(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 344. — (2) Jahresber. f. 1873, 263. —

(3) Diese Salze wurden schon von Cleve und Höglund (Jahresber. f. 1873, 263) dargestellt.

st sich gegen die von Cleve
Metalle Cer, Lanthan, Didym,
wird z. B. das Cadmiumsulfat
phen als isomorph mit Didym-
r-, Lanthan- und Didymbromat
en und zeigen mit den meisten
welche dem regulären System
ig, welche Marignac mehr-
en gefunden hat, welche er-
onstitution haben. Die Erden
erner nach den Alkalien mit zu
n sich direct mit Wasser, unter
Säuren und bilden leicht und
lse. Alle diese Beziehungen
nicht.

Untersuchung über *Thorium*
desselben ergab sich aus den
im Mittel von 6 Bestimmungen
233.04), aus den Analysen des
, Minim. 233.64). Berzelius
8, Delafontaine = 231.52,
Oxyd = ThO_2). Das *Thorium*-
erhalten, ist unlöslich in ver-
er concentrirter Schwefelsäure.
es Oxalate erhaltene Oxyd mit
säure und vertreibt den Ueber-
wirkenden und nicht lösenden
Wasserbad, so ist der Rück-
slich. Diese Lösung erscheint
verdünnte Milch oder wie eine
enig hinzugefügte Säure- oder
ner Niederschlag, der sich in
Lösung giebt mit Ammoniak

1) Bull. soc. chim. [2] 38, 116.

einen voluminösen Niederschlag, welcher Thoriumoxydhydrat ähnlich ist, aber sich in Säuren, selbst in kochenden, nicht löst. Bei Anwendung von Salzsäure zur Bildung des in Wasser löslichen Körpers (es bildet sich dabei immer etwas des normalen Chlorids) hat dieser durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{Th}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$. Das *normale Hydrat* hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $\text{Th}(\text{OH})_4$. *Thoriumchlorid* $\text{ThCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Wird durch Zersetzung von schwefelsaurem Thorium mit Chlorbaryum erhalten. Sehr zerfließliche weiße Nadeln. *Thoriumkaliumchlorid* $2 \text{ThCl}_4, \text{KCl}, 18 \text{H}_2\text{O}$. Kleine farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. *Kieselflussaures Thorium*. Thoriumhydroxyd mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt giebt eine krystallinische halbdurchscheinende Masse, welche über Schwefelsäure Flusssäure und Kieselfluor verliert. Es ist im Ueberschuß von Kieselflussaure nicht löslich. *Platincyanwasserstoffsäures Thorium* $\text{Pt}_2\text{Cy}_8\text{Th} + 16 \text{H}_2\text{O}$. Gelbgrüne gut ausgebildete Prismen des orthorhombischen Systems. Sehr löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser. Es verliert bei 100° oder über Schwefelsäure $14 \text{H}_2\text{O}$. *Ferrocyanthorium* $\text{FeCy}_6\text{Th} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Weißes Pulver. *Schwefelcyanthorium*. Die Lösung von Thoriumhydroxyd in Schwefelcyanwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen eine klebrige Masse. Sie giebt mit Cyanquecksilber einen amorphen Niederschlag $\text{Th} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_3 \\ \text{CyS} \end{smallmatrix} + \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Erkalten des Filtrats bilden sich perlmutterglänzende Schuppen des Doppelsalzes $\text{Th} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{CyS})_3 \end{smallmatrix} + 3 \text{HgCy}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. *Thoriumnitrat* $(\text{NO}_3)_4\text{Th} + 12 \text{H}_2\text{O}$. Große durchsichtige sehr hygroskopische Tafeln, welche über Schwefelsäure $8 \text{H}_2\text{O}$ verlieren. *Thoriumperchlorat und -chlorat*. Seifenartige hygroskopische Massen. Die Lösung des *Thoriumbromats* zersetzt sich beim Verdunsten im Vacuum. *Thoriumjodat* $(\text{JO}_3)_4\text{Th}$. Weißer amorpher Niederschlag. *Natrium-Thoriumcarbonat* $(\text{CO}_3)_2\text{Th}, 3 \text{CO}_3\text{Na}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. *Thoriumsulfat a)* $(\text{SO}_4)_2\text{Th} + 9 \text{H}_2\text{O}$. Klinorhombische Krystalle. In Wasser sehr wenig, in Alkohol nicht löslich. Es verliert über Schwefel-

H_2O und c) $(\text{SO}_4)_2\text{Th} + 3\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Th, SO}_4\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dünne
 ulfat $(\text{SO}_4)_2\text{Th, SO}_4(\text{NH}_4)_2$. In
 lösliche Prismen. *Thoriumsulfat*
 $(\text{SeO}_4)_2\text{Th} + 9\text{H}_2\text{O}$. Volu-
 t unveränderlich. Verlieren bei
 $(\text{SeO}_4)_2\text{Th} + \text{H}_2\text{O}$. Weißer amor-
 lerschlag. *Thoriumorthophosphat*
 össer Niederschlag. b) $(\text{PO}_4)_4\text{Th}_3$
 erschlag. *Thoriumpyrophosphat*
oriumpyrophosphat $(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{ThNa}_4$
 $\text{IO.O})_4\text{Th} + 3\text{H}_2\text{O}$. Platte gut
 über Schwefelsäure $2\text{H}_2\text{O}$ bei
 Mikroskopische Nadeln. *Tho-*
 In Wasser unlöslich. *Natrium-*
 $\text{O}_4\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wird durch
 at $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4\text{Th}_3\left\{\begin{matrix} (\text{OH})_4 \\ \text{O}_8 \end{matrix}\right. + 5\text{H}_2\text{O}$.
 10⁰ alles Wasser. *Kalium-Tho-*
 Das Thorium ist mit keinem an-

einige Beobachtungen gemacht,
 es von Mosander entdeckten

s (2) haben eine merkwürdige
niniums beobachtet. Ein Stück
 ifsem weichem Leder gerieben,
 uecksilbersendung gedient hatte
 ragnirt war. Die geriebene Me-
 matt, und nach wenigen Augen-
 weifsliche, allmählich 3 cm hoch
 sich bei der Untersuchung als
 um für sich ohne Quecksilber

A. H. Church (1) hat den *Aluminiumgehalt der Asche der Kryptogamen* bestimmt. Die Analysen wurden unter Anwendung von aus Natrium bereitetem Natron und Benutzung Silbergefäßen statt solchen von Glas ausgeführt :

	Aschenprocente der trockenen Pflanzen	100 Th. Asche enthalten SiO ₂	Al ₂ O ₃
<i>Lycopodium alpinum</i>	8.68	10.24	88.50
<i>Lycopodium clavatum</i>	3.80	6.40	15.24
<i>Lycopodium Selago</i>	3.20	2.58	7.29
<i>Helaginella Martensii</i>	11.66	41.08	0.26
<i>Helaginella spinulosa</i>	3.44	6.67	keine
<i>Equisetum maximum</i>	20.02	62.95	keine
<i>Phloglossum vulgatum</i>	3.25	5.82	keine
<i>Silotum triquetrum</i>	5.06	8.77	Spur (?)

Einige Lehrbücher der Chemie geben an, daß beim Ver-
von Alaunlösung mit Boraxlösung eine Fällung von bor-
er Thonerde entsteht. Dies ist nach C. J e h n (2) nicht der
; es wird *nur Thonerde* gefällt und zwar quantitativ. J e h n
nt an, daß zuerst Aluminiumhydrometaborat abgeschieden
, welches dann im status nascendi in Thonerde und freie
säure zerfallen soll.

A. Welkow (3) hat durch Auflösen von Aluminium in
säure und Zusatz der genügenden Menge Platinchlorid beim
ampfen über Schwefelsäure ein *Aluminiumplatinchlorid*
 $\text{Cl}_7 + 15 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2 \text{PtCl}_4 + 30 \text{H}_2\text{O}$ in orange-
en, säulenförmigen, bis einen halben Zoll langen Krystallen
ten. Nach Messungen von A. Schrauf gehören dieselben
triklinen System und zeigten folgende Flächen : 100, 010,
310, 110, 210, 101, 112, 323, 311. Paramenterverhältniß :
b : c = 1 : 0.6418 : 0.5373. Das Aluminiumplatinchlorid
hygroscopisch, leicht in Wasser und Alkohol löslich, in
er aber unlöslich. Es schmilzt bei 52° und erstarrt bei der-
en Temperatur. Auf 120° erhitzt verliert das Salz 29.12
. Krystallwasser, welches 24 Mol. entspricht, die übrigen

1) Chem. News 30, 187. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 675. —
deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 304.

und lassen sich erst bei einer Reiben, bei gleichzeitiger Zersetzung. Eine Lösung des Salzes mit Wasserstoffgas, es scheidet sich nach kurzer Zeit auch Alumi-

niumpalladiumchlorür $\text{AlPdCl}_6 + 20 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Es krystallisiert mit Palladiumchlorür verbunden in tiefbraunen, säubere gehören nach A. Schrauf die Flächen : 010, 120, 101, : c = 1 : 1.80 : 0.506. Das Wasser und Alkohol leicht zerfließt es. Auf 140° ergeht Menge seines Krystallwassers 2., welches 16 Mol. entspricht. Es zerfällt bei einer höheren Temperatur die ganze Verbindung zersetzt

die Einwirkung von Säuren ist gefunden, daß Eisendraht eine bemerkenswerthe Verhältnisse waren verkürzt, brüchig geworden. Brachte man denselben zusammen, so entwickelte sich Gold. rühren alle diese Erscheinungen unter Einwirkung der Säure. Ähnliche Betrachtungen hat

Crolas (1) stellt ein *schwefelfreies Ferrum hydrog. red.* in der Weise dar, daß Er Eisenchlorür vermittelt Chlorbaryum von allem etwa vorhandenem Sulfat befreit, durch Umkrystallisiren einen Ueberschuß von Chlorbaryum beseitigt und dann mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag läßt sich durch einfaches Glühen vollständig von zurückgehaltenem Chlorammonium befreien und wird dann durch reines Wasserstoffgas reducirt. Zur Prüfung dieses Eisens auf Schwefel darf man sich nicht der Schwefelsäure bedienen, da diese secundär, durch Reduction gebildeter schwefliger Säure, zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben kann. Am sichersten bedient man sich der Oxalsäure.

E. Hoffmann (2) bespricht das *Ferrum oxydatum saccharatum solubile* der Pharm. germ. Er schlägt vor, bei dem in der Pharmacopöe aufgenommenen Syrup. ferr. oxydat. den Zuckersyrup durch Glycerin zu ersetzen.

L. Bell (3) hat die *Einwirkung eines Gemisches von Kohlensäure und Cyan auf Eisenoxyd* studirt. Dieselbe ist bei einer hohen Temperatur eine stark reducirende, stärker als die eines Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit einem Volum Cyan und 6 Vol. Kohlensäure entzieht man bei 685° bis 710° F. dem Eisenoxyd 79.9 Proc. seines Sauerstoffgehalts und erhält 56.3 Proc. des metallischen Eisens. Vermehrt man das Verhältniß der Kohlensäure bis auf 15 Vol., so erhält man 6.5 Proc., vermehrt man es bis auf 30 Vol., nur 0.9 Proc. des metallischen Eisens. Gleichzeitig setzt sich ein Theil der gebildeten Kohle in dem reducirtten Eisen ab.

T. L. Phipson (4) giebt an, daß durch Fällung von Eisenchlorid, welches freies Chlor oder etwas Natriumhypochlorit enthält, durch gelbes Schwefelammonium ein *Eisensesquisulfid* von der Zusammensetzung $2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entstehe. Das-

(1) Compt. rend. 78, 977. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 184. — (3) Instit. 1874, 352; Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science 51. — (4) Chem. News 30, 189; Report of the 44. meeting of the British association for the advancement of science 66.

grünen flockigen Niederschlag, welcher . Auswaschen beinahe schwarz erscheint. m Trocknen mit einem weissen Pulver, o tritt die grüne Farbe deutlich hervor. nem Wasser löslich und scheidet sich es Ammoniaks wieder aus; auch in al- st es löslich. Die Lösung ist smaragd- d läßt sich filtriren. In einer Mischung und sehr verdünntem Natriumhypo- nur wenig löslich. In Salzsäure löst ng von Schwefelwasserstoff sofort zu . M.).

schreibt ein *Eisenoxydul-anhydrosulfat* h als weisses Pulver aus einer Mischung elsäure und 1 Vol. gesättigter wässe- beim Erkalten ab. Durch Absaugen n Filter und Trocknen über Schwefel- Thonplatte wird es fast ganz rein er- jeint unter dem Mikroskop als aus pris- ls ähnlichen Krystallen bestehend. Der es rasch Feuchtigkeit, indem die Pris- ällchen zerfallen. Letztere haben viel- ng $\text{FeSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$. Mit Wasser über- das Anhydrosulfat in grünen Vitriol

arauf aufmerksam, daß das an Mohr (3) $+ \text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ schon von Grä- Zur Darstellung desselben löst man unter Zusatz von 2 Proc. verdünnter gleichen Gewicht heissem Wasser und ystallisirtes schwefels. Natron (auf 88·8 0 Th. des letzteren) hinzu. Hierauf

. März 1874; Ann. Chem. Pharm. 232, 106. — , 124. — (3) Jahresber. f. 1872, 266. — (4) N.

bringt man das Ganze zum Kochen und läßt nun bei gelindem Sieden und fortdauerndem Rühren eindampfen. Das sich ausscheidende Doppelsalz wird nach dem Abtropfen und Abwaschen mit wenig Wasser abgepresst, dann an warmer Stubenluft und erst zuletzt bei 100° getrocknet. Es verliert bei 100° kein Krystallwasser.

Bei dem Pyrmonter Stahlbrunnen tritt der Eisengeschmack bei einer Temperatur von 12 bis 13° nicht sehr deutlich hervor. Erwärmt man aber, so erhöht sich proportional der Eisengeschmack, bis er bei 40° höchst unangenehm ist. Nach F. Caro (1) rührt diese Erscheinung von *einer Umsetzung* her, indem kohlens. Eisenoxydul und schwefels. Kalk sich in höherer Temperatur zu *schwefels. Eisen* und kohlens. Kalk umsetzen.

G. A. Bertels (2) beobachtete beim Erkalten einer mit Salpetersäure gerade oxydirten und mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenoxydulsulfat, nachdem dieselbe längere Zeit gekocht hatte, eine Ausscheidung von *schwefels. Eisenoxyd* Fe_2O_3 , 3SO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Blättchen von perlmutterartigem Ansehen.

Nach R. Rother (3) bildet sich durch Fällen einer concentrirten Eisenoxydsulfatlösung mit doppelt-kohlens. Natron ein *Eisenoxycarbonat* von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $4\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, Fe_2O_3 . Dasselbe ist ein dichter Niederschlag, der sich leicht auswaschen läßt und auch nach dem Trocknen sich leicht in Säuren (auch in organischen Säuren) löst.

G. Polk (4) bespricht die in pharmaceutischer Hinsicht wichtigen Präparate von *phosphors. Eisen*.

Nach H. Vohl (5) ist das von Leras unter dem Namen „*Phosphate de fer soluble ou pyrophosphate de fer et de soude*“ in den Handel gebrachte Geheimmittel eine Auflösung von 5 g *Eisenvitriol* und 10 g krystallisirtem *pyrophosphors. Natron* in

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 145. — (2) Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Hilger 20. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 576. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 594 und 609 und 629. — (5) Arch. Pharm. [3] 5, 14.

1 l Wasser. Der Werth eines von Leras zum Preis von 25 Sgr. verkauften Fläschchens beträgt etwa 2 Sgr. 2 Pf.

Millot (1) hat *Phosphate von Eisen und Aluminium* dargestellt. Die Verbindung $P_2O_5, Fe_2O_3, 5H_2O$ ist der bekannte Niederschlag, welchen ein Ueberschuss von phosphors. Natron in einem Eisenoxydsalz hervorbringt. Beim Glühen entsteht daraus das wasserfreie Salz P_2O_5, Fe_2O_3 , welches in Säuren unlöslich ist und von Alkalien zersetzt wird. Das früher von Rammelsberg dargestellte Salz $3P_2O_5, 2Fe_2O_3, 10H_2O$ erhält man einfach und in jeder beliebigen Menge, wenn man Eisenoxyd mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure in der Kälte oder in der Wärme behandelt, Wasser zusetzt, filtrirt und das Filtrat zum Kochen erhitzt. Der entstehende Niederschlag bei 100° getrocknet ist das gesuchte Salz. Beim Glühen verliert es alles Wasser und ist in Säuren nicht mehr löslich. Das Salz $2P_2O_5, Fe_2O_3 + 8H_2O$ endlich entsteht unter anderem beim Behandeln des vorhergehenden mit zwei Aeq. Phosphorsäure. Auf ganz entsprechende Weise entstehen *die Thonerdesalze* $P_2O_5, Al_2O_3, 5H_2O$; $3P_2O_5, 2Al_2O_3, 20H_2O$ und $2P_2O_5, Al_2O_3, 8H_2O$.

Terreil (2) hat durch Einwirkung einiger Metalle auf wasserfreies Manganchlorür (durch Glühen von ausgetrocknetem Manganchlorür im Salzsäurestrom erhalten) *Manganlegirungen* erhalten. Mit *Aluminium* bildet sich Mn_3Al . Diese Legirung ritzt das Glas, ihr Bruch erinnert an den von amalgamirtem Zink. Die *Manganmagnesiumlegirung* ist weniger hart. *Zink* wirkt unter Explosion auf Manganchlorür ein.

In Bezug auf das *üebermangans. Kali* hält es Terreil nicht für unwahrscheinlich, dass dieses ein saures mangans. Kali $KHMnO_4$ sei.

T. L. Phipson (3) bemerkt bezüglich der letzten Behauptung, dass Er diese Ansicht schon 1860 ausgesprochen habe (4), dass derselben aber vielerseits heftig widersprochen sei.

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 242. — (2) Bull. soc. chim. [2] 21, 289. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 485. — (4) Jahresber. f. 1860, 166; vgl. Jahresber. f. 1870, 995.

E. J. Maumené (1) hat das *übersmangans. Kali* aufs neue analysirt und die bekannte Formel KMnO_4 bestätigt.

R. Böttger (2) beschreibt die *oxydirenden Eigenschaften eines Gemisches von übersmangans. Kali* und concentrirter Schwefelsäure. Schon beim bloßen Contact dieses Gemisches mit einer grossen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, entsteht Explosion und Entflammung. Man bringt dazu am besten 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Schälchen und berührt sie dann mit so viel von genanntem Gemisch, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten massigen Glasstabes hängen bleibt. Folgende Oele verursachen so Explosion: *Thymianöl, Muskatblütenöl, rectificirtes Terpentinöl, Spicköl, Cimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl*. Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Fließpapier getropft und dann mit dem Gemisch berührt wird, eine Entzündung gewöhnlich ohne Explosion: *Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürmelkenöl* (unter schwachem Prasseln), *Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl. Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chlorelayl, Schwefelkohlenstoff* entzünden sich blitzschnell und ohne Explosion. *Trockenes Fließpapier* fängt an zu glimmen unter Ausstossung von rothen Dämpfen; *Baumwolle* entzündet sich, *Schiffsbaumwolle* dagegen und *Schiffspulver* nicht. Reibt man staubtrockenes übersmangans. Kali mit trockener *Gallussäure* in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprühen; mit *Tannin* erfolgt bei gleicher Behandlung Entzündung, meist mit Flamme. Auch *Steinkohlenleuchtgas* (3) läßt sich mit dem Gemisch von übersmangans. Kali und Schwefelsäure entzünden.

Nach J. Biel (4) enthält das von Paris aus in den Handel gebrachte *übersmangans. Zink* 92 Proc. schwefels. Zink.

Zur Regeneration von Manganrückständen zu Mangansuper-

(1) Compt. rend. 73, 177. — (2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 156; N. Rep. Pharm. 22, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 179. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 97.

oxyd benutzt F. Kuhlmann (1) *Stickoxydgas*. Erhitzt man salpeters. Manganoxydul auf 200° , so hinterbleibt reines Mangansuperoxyd. Wenn die entweichenden Gase, genügend mit Luft vermischt, gefälltem Manganoxydulhydrat zugeführt werden, so entsteht eine neue Menge Nitrat u. s. w. Das Stickoxyd wird, wie directe Versuche lehrten, durch Manganoxydulhydrat niemals zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt.

D. Gernez (2) hat gefunden, daß eine erhitzte *grüne Lösung von Chromalaun*, welche bekanntlich für sich keine Krystalle von Chromalaun wieder bildet, beim Hinzubringen eines Krystalles von Chromalaun, oder auch eines anderen Alauns wieder violetten Chromalaun absetzt.

H. Schiff (3) hat Seine von E. Hintz (4) verworfene Methode zur *Darstellung von Chromsuperoxyd* durch Abdampfen eines Gemenges von Kaliumdichromat und Oxalsäure mit Salpetersäure durch Guareschi wiederholt prüfen lassen und bezeichnet dieselbe als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende. Er betrachtet das Chromsuperoxyd als *Chromchromat* $\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{O}_3)\text{O}_4$ und bespricht die *Constitution einiger anderer Chromverbindungen*.

R. Böttger (5) macht darauf aufmerksam, daß ein *galvanischer Ueberzug von Nickel* nicht die Porosität des Goldüberzuges besitzt, deshalb Eisen besser vor Rost schützt, als Gold.

A. Terreil (6) giebt eine Vorschrift zur *Darstellung reiner Nickelsalze aus käuflichem Nickelmetall*. Man löst das Nickelmetall, welches meistens Kupfer, Eisen und geringe Mengen von Arsen enthält, in dem sieben- bis achtfachen Königswasser, verdunstet bis zur Trockne und zieht mit Wasser aus. Nachdem man von zurückgebliebenem arsens. Eisen abfiltrirt, bringt man das Filtrat mit metallischem Eisen zusammen, auf welchem sich sofort alles vorhandene Kupfer niederschlägt. Das gelöste

(1) Dingl. pol. J. 211, 25. — (2) Compt. rend. 79, 1332. — (3) Ann. Chem. Pharm. 171, 116; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 81 und 591; Gazz. chim. ital. 1874, 120. — (4) Jahresber. f. 1873, 266. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1537. — (6) Compt. rend. 79, 1495.

Eisen wird darauf mit Chlor oder Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß alles Eisen und Nickel als schwefels. Salz vorhanden ist. Darauf verdampft man zur Vertreibung aller Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und fällt das Eisen in der Siedehitze durch kohlens. Baryt. Dadurch werden auch die letzten Spuren des Arsens mit niedergerissen. Das Filtrat enthält nun nur reines Nickelsulfat, welches durch Eindampfen im Zustande vollkommener Reinheit erhalten wird.

R. Schenk (1) hat auf ähnliche Weise, wie Er früher (2) ein Drittel-Phosphoreisen erhalten, ein *Viertel-Phosphornickel* dargestellt. Zu einer kochenden, Phosphorwasserstoff entwickelnden Kalilösung wurde eine Auflösung von Nickelchlorür hinzugesetzt, welche so viel Weinsäure enthielt, daß durch Kali kein Niederschlag entstand. Nach wenigen Minuten entstand eine kleine Menge eines tief schwarzen, in Säuren unlöslichen Körpers, welche sich bei fortgesetzter Einwirkung des Phosphorwasserstoffs vermehrte. Nach etwa anderthalb Stunden wurde die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs durch Zusatz einer beträchtlichen Menge heißen Wassers unterbrochen, nach dem Absetzen die alkalische Flüssigkeit decantirt, die Phosphorstücke so viel als möglich entfernt, nochmals mit verdünnter Kalilösung zur Entfernung von dem letzten Rest des Phosphors gekocht und nun der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die zurückbleibende schwarze Masse wurde dann nochmals mit verdünnter Salzsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Im Wasserstoffstrom getrocknet hatte nun die Verbindung die Zusammensetzung Ni_4P_3 . Dieß Viertel-Phosphornickel löst sich sehr langsam in verdünnter Salzsäure, gegen concentrirte Salpetersäure verhält es sich wie Eisen, während es sich in der verdünnten Säure beinahe augenblicklich auflöst. Von Königs-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 204; Chem. Soc. J. [2] 12, 214. — (2) Jahresber. f. 1873, 267.

säure wird die Substanz zuweilen gelöst. Sie ist nicht magnetisch. — ohne Zusatz von Weinsäure mit Sauerstoff, so bildet sich ein *Oxyphosphoret*,

ist Mittheilungen über die *Bromide* nicht. Metallisches Kobalt mit Brom eingebracht löst sich nach einiger Bildung einer purpurfarbenen Lösung trübung blau wird. Ueber Schwefel bilden sich daraus purpurrothe prismatische Krystalle.

Zusammensetzung $\text{CoBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$. Erhitzen Wasser und beim Erkalten $2 \text{H}_2\text{O}$ als purpurblaue Masse. Bei 100° schmilzt es und hinterbleibt amorphes glänzendes Pulver. — Das Salz auf ähnliche Weise durch Verdamfen der Lösung grüne Krystalle. Zusammensetzung $\text{CoJ}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz schwerer löslich als Chlorcalcium. Bei 100° schmilzt es an Gewicht, indem ein Theil Wasser in Sauerstoff ersetzt wird. Verdampft es bis sie grün geworden und kühlt ab, nimmt sie eine braune Farbe an und bildet nach zwei Tagen breite hexagonale Prismen. Dieses Salz verliert bei 130° Wasser und wird zu schwarzem, dem Graphit ähnliches Pulver.

Hierzu, dass eine verdünnte Lösung bei 100° die Farbe nicht ändert, beim Erhitzen im Rohr auf eine höhere Temperatur

widert später hierauf, dass letztere nicht festzustellen ist. Ihm (4) festgestellt sei.

(1) Chem. News 22, 161. — (2) Chem. News 22, 164. — (4) Jahresber. f. 1872, 27.

S. P. Sharples (1) bespricht die Bildung von *Zinkkrystallen* an der erhitzten Stelle einer thermoëlektrischen Batterie, welche aus einer Legirung von Zink und Antimon einerseits und Silber andererseits zusammengesetzt war.

J. L. Davies (2) giebt an, daß wenn man zu einer Lösung von *Zinkchlorid* nur so viel Ammoniak hinzufügt, daß der zuerst entstandene Niederschlag sich gerade wieder löst, durch Zusatz von viel Wasser das Zink als gelatinöser Niederschlag wieder gefällt wird. In der Kälte ist die Fällung nicht vollständig, vielleicht aber bei anhaltendem Kochen.

Behandelt man, nach G. A. Bertels (3), Salpetersäure mit einem beträchtlichen Ueberschuß von reinem *Zink*, so entsteht allmählich ein *basisches Nitrat* von der Zusammensetzung $\text{Zn}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{19} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5 \text{Zn}(\text{OH})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Dampft man eine neutrale Lösung von salpeters. Zink bis zur Syrupconsistenz ein, so erstarrt das Ganze zu einer glasigen Masse, welche mit Wasser behandelt unter Erwärmung in ein basisches Salz übergeht. Die glasige Masse hat nach Ordway (4) annähernd die Zusammensetzung $4 \text{ZnO}, 3 \text{N}_2\text{O}_5, 3 \text{H}_2\text{O}$, Bertels konnte aber bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Das mit Wasser erhaltene basische Salz hatte die Zusammensetzung $\text{Zn}_7\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{41} = 4 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 + 11 \text{H}_2\text{O}$. In Bezug auf die theoretischen Betrachtungen, welche nichts sonderlich Neues enthalten, verweisen wir auf die Abhandlung.

K. Heumann (5) stellt *Kupferchlorür* mittelst Zinkstaub dar. Man mische 14·2 Th. pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Th. gewöhnlichem Zinkstaub sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe concentrirte Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction statt, wobei, wenn mit zu großen Mengen ge-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 228. — (2) Chem. News 30, 163. — (3) Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium von Hilger, 11. — (4) Jahresber. f. 1859, 113. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 720.

prudeln der Flüssigkeit eintreten
 eintragen so lange fort, bis sich ein
 pferchlorür zu bilden beginnt, dann
 trägt wieder von der Mischung ein
 verbraucht ist. Ein etwa ausge-
 wird durch nochmaligen Zusatz von
 geringen aus metallischem Kupfer
 abgegossen und mit ausgekochtem
 ung erfolgt nach der Gleichung :



Ueberschufs von Zink anzuwenden,
 wickelt wird. Derselbe darf natür-
 am sonst metallisches Kupfer abge-

auf folgende Weise *Kupferchlorür*
 mit gewöhnlicher concentrirter Salz-
 e auf 70 bis 80° erwärmt und so
 ten Antheilen hinzugefügt, bis das
 t ist. Die tiefbraune Lösung wird
 und das als krystallinisches weißes
 durch Waschen mit Wasser von
 n befreit.

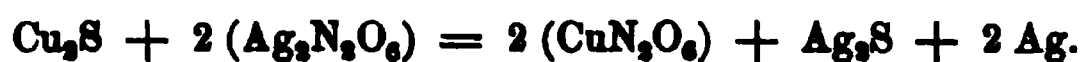
gefunden, daß frisch gefälltes säure-
 nicht in einer Lösung von unter-
 id zwar enthält die Lösung auf ein
 zweifligs. Natron genau ein Molekül
 Lösung wird durch verdünnte
 säure in der Kälte nicht verändert,
 jedoch schwarzes Schwefelkupfer
 von schwefliger Säure. Da diese
 der Oxydation nicht unterworfen zu
 h nach R. Böttger(3) vorzüglich

1) N. Rep. Pharm. 22, 626. — (3) Das. 627.

dazu, die Reactionen des Kupferoxyduls bei Vorlesungsversuchen zur Anschauung zu bringen.

A. Guerout (1) hat die *Einwirkung von Aether auf Kupferoxyd* bei höherer Temperatur untersucht. Wird trockenes durch Fällung erhaltenes Kupferoxyd mit wasserfreiem Aether im zugeschmolzenen Glasrohr auf 280° erhitzt, so verwandelt es sich in eine gelbe Masse. Diese giebt an verdünnte Salzsäure etwas Kupferoxydulhydrat ab und es hinterbleibt als Hauptmenge *metallisches Kupfer*. Der Aether wurde dabei zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt. Erhitzt man dagegen schwarzes, durch Fällung erhaltenes Kupferoxyd mit Aether und etwas Wasser, so wird es zu rothem *Kupferoxydul* reducirt, ebenfalls unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (von letzterer entsteht aber weniger als vorher). Schwarzes auf trockenem Wege erhaltenes Kupferoxyd wird dagegen bei der angewandten Temperatur nicht von Aether reducirt. Schon früher hatte Guerout in Gemeinschaft mit Becquerel beobachtet, daß künstlicher *Malachit* durch Aether bei 280° zu Kupferoxydul reducirt wird.

Nach R. Schneider (2) setzen sich *Halbschwefelkupfer und salpeters Silberoxyd* nach der Gleichung um :



H. Kämmerer (3) hat durch Destillation des *Cadmiums* im Wasserstoffstrom dieses Metall in regelmässig ausgebildeten silberweißen *Krystallindividuen* von zum Theil ansehnlicher Grösse (6 bis 8 mm) und auffallend starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Die Ausführung des auch für Vorlesungszwecke geeigneten Versuchs geschieht einfach durch Erhitzen von Cadmiumstückchen in einem schwer schmelzbaren, etwa 40 cm langen, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, das ein rascher Wasserstoffstrom durchströmt. Das Cadmium verdampft und verdichtet sich an den kalten Stellen des Rohres

(1) Compt. rend. **79**, 221. — (2) Pogg. Ann. **153**, 471. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1724.

von denen ein jeder beim
rstartt. Häufig zeigt die
rm der Röhrenwandung,
, Individuen. Die Formen
öder und flächenreichere
zu sein.

d (2) besprechen die *Ein-*
ommen zu dem Resultat,
leiröhren nicht von dem
llirtes Wasser, welches
Natriumphosphat, -borat,
wirkt nicht auf Blei ein,
hlorbaryum, Natriumacetat
lirten Wassers nicht auf-

Wirkung von destillirtem
ungen von Blei und Zinn
ei nicht, wie seither ange-
Verbindung, welche Am-
tzen des Absatzes leicht
Wassers beruht auf einem
elchen in Berührung mit
r gebildet wird.

is Blei in Berührung mit
in dem Wasser ein Salz,
he Verbindung eingehen,
zieht sich das Rohr mit
he die fernere Wirkung
olches Salz, so geht die

haben gefunden, daß *das*
ten, angegriffen wird, und

dafs alle solche Wässer in Berührung mit Blei etwas des letzteren aufgelöst enthalten. Nach Ihnen können durch Schwefelwasserstoff sehr kleine Mengen von Blei nicht nachgewiesen werden, da sowohl gefälltes wie natürliches Schwefelblei in weichem Wasser und auch in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser löslich ist. Läßt man aber durch eine Flüssigkeit, aus welcher das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt ist, einen elektrischen Strom hindurchgehen, so setzt sich an dem Platindraht, welcher als negative Elektrode dient, metallisches Blei ab. Auf diese Weise haben Sie nachgewiesen, dafs auch stark kalkhaltige Wässer Blei auflösen und dafs in allen Wässern einer Bleirohr-Wasserleitung Blei enthalten ist. Diese Mengen sind aber so gering, dafs sie, wie die Erfahrung lehrt, nicht schädlich wirken.

Auch Is. Pierre (1) theilt einige Versuche über die *Wirkung von destillirtem Wasser auf Blei* mit.

Fordos (2) hat die Einwirkung einiger *Salze auf gekörntes Blei* untersucht. Eine Lösung von *schwefels. Natron* wirkt bei Gegenwart von Luft bald ein. Es bildet sich ein weißer, aus kohlens. und schwefels. Bleioxyd bestehender Niederschlag, letzteres Salz in variabler und sehr geringer Menge enthaltend. Das Wasser reagirt alkalisch und wird durch Schwefelwasserstoff schwach verdunkelt. Offenbar hatte das Bleioxyd dem Natronsulfat Säure entzogen und Alkali frei gemacht; letzteres wurde dann durch die Kohlensäure der Luft zu Carbonat, welches sich gleich mit dem Bleisulfat umsetzt, wodurch Bleicarbonat und Natriumsulfat regenerirt werden. Etwas Blei blieb dann mit dem Natron in Lösung. *Chlornatrium* wirkt ganz analog dem schwefels. Natron. Die alkalisch gewordene Flüssigkeit enthält ein wenig Blei in Lösung und es hat sich ein aus Chlorblei und kohlens. Blei bestehender Niederschlag abgeschieden. Durch *salpeters. Kali* war im Niederschlag kohlens. Blei und

(1) Compt. rend. 79, 1265. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 489; Compt. rend. 79, 1108; Monit. scientif. [3] 4, 746; Dingl. pol. J. 313, 163; Am. Chemist 4, 334.

inlich fünfbasisches) abgeschieden
; enthielt Blei gelöst. Ganz ähnlich
nur enthielt der Niederschlag nur
lief stets etwas mit durchs Filter.
etwas langsamer, nimmt aber eben-
und färbt sich schwach durch

die Beobachtung, daß *metallisches*
Zinn dagegen nur *wenig angegriffen*

daß beim Aufbewahren von *sauren*
Monade u. s. w. in Gefäßen, welche
und *Zinn* (10 Blei, 90 Zinn) her-
gegriffen werden und Blei in Lö-

löst reines Glycerin 1.995 Proc.
ilen Wasser gemischt 1.32 Proc.,
0.036 Proc. und endlich Glycerin,
enthält, nur 0.91 Proc. Chlorblei.

die schon im Jahresber. f. 1873,
über *die Löslichkeit des schwefels.*
essigs. Natron ausführlich ver-

r das *Atomgewicht des Thalliums*
von früher im Jahresber. f. 1872, 254
auch eine Zusammenstellung der
von *rohem* und *chemisch-reinem*

obachtet, daß wenn man gelbes
der Flüssigkeit suspendirt dem
asselbe eine grüne Farbe annimmt,

2) Compt. rend. 79, 678. — (3) Chem.
89, 161. — (4) Zeitschr. anal. Chem.
, 14, 29, 39, 54, 65, 75, 85, 96, 106, 115,
h. ch. Ges. Ber. 1874, 576 u. 698.

ohne sonst seine Zusammensetzung zu ändern. Durch verschiedene Substanzen, z. B. Jodwasser oder Jodkalium, wird die grüne Modification wieder in die gelbe übergeführt. Erhitzt man die trockene grüne Verbindung, so wird sie gelb, erhitzt man stärker, wird sie orangeroth, beim Schmelzen und Sublimiren erhält man rothe durchsichtige Körnchen, die nach längerer Zeit gelb werden. Das durch Zusammenbringen von Jod mit der grünen Verbindung von Knösel erhaltene schwarze Jodid gab bei der Analyse 54.455 Proc. Thallium, woraus Er die Formel Tl_3J_3 berechnet, welche 51.71 Proc. verlangt. Die gefundene Zahl stimmt aber viel besser auf das von Jørgensen (1) dargestellte Thalliumjodürjodid Tl_3J_4 , welches 54.6 Proc. verlangt (A. M.).

S. P. Sharples (2) beschreibt einen Fall von vollständiger *Corrosion eines Zinnüberzuges* eines Wasserreservoirs, welchem das Wasser durch Bleiröhren zugeführt wurde. Es hatte sich eine große Menge von Zinnoxid gebildet. Das Zinn enthielt etwas 2 Proc. Verunreinigungen und das Wasser war vollständig frei von Nitraten.

C. Rammelsberg (3) hat eine Untersuchung über das *Titan* mitgetheilt. Nach Wöhler (4) löst sich das Titan in Chlorwasserstoffsäure farblos auf und Ammoniak erzeugt in dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag. Wöhler schloß daraus auf ein Oxydul TiO . Nach Weber (5) ist die Auflösung violett. Rammelsberg fand, daß wenn Titan in einer Atmosphäre von Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure gelöst wird, die Auflösung stets violett ist und nach Bestimmungen mit übermangans. Kali das Sesquioxyd Ti_2O_3 enthält. Auch bei Reduction von Titansäureauflösungen durch Zink (sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Kälte) entstand eine violette Flüssigkeit, welche nach der Analyse ein Oxyd $Ti_3O_5 = 2TiO_2, TiO = TiO_2, Ti_2O_3$ zu enthalten scheint. Eine Lösung von *Kalium-*

(1) Jahresber. f. 1872, 254. — (2) Chem. News 30, 6; vgl. A. M. Knight, Chem. News 30, 46. — (3) Chem. Centr. 1874, 696; Berl. Acad. Ber. 1874, 490. — (4) Jahresber. f. 1849, 266 cit. Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1863, 210.

.mol

ik
nit
for

rba

men
eme
röhi
in
o
ler
ohr
mai
ing
le
ger
mer
g d
Vis

die

ei
rt
na
stal
Z
l₂O
un
wol
säu

mol.
, 18

dem Ammoniaksalz mit Königswasser erhalten, ergab die Zusammensetzung $\text{As}_2\text{Mo}_7\text{O}_{39}\text{H}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$.

H. Debray (1) hat die der Phosphormolybdänsäure entsprechende *Arsenmolybdänsäure* dargestellt und untersucht. H. Rose hatte früher gezeigt, daß Arsensäure mit einer salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak einen gelben, dem durch Phosphorsäure hervorgebrachten ähnlichen Niederschlag giebt. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages ist nach Debray vielleicht $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3$. Wird derselbe zur Zerstörung des Ammoniaks mit Königswasser gekocht, so entstehen zwei Arsenmolybdänsäuren unter gleichzeitiger Bildung von Molybdänsäure. Man verdampft die Flüssigkeit, zieht die Arsenmolybdänsäuren mit wenig Wasser aus, setzt etwas Salpetersäure hinzu, filtrirt und läßt unter einer Glocke verdunsten. Es bilden sich dann in der syrupdicken Flüssigkeit allmählich gelbe und weiße Krystalle, welche mechanisch getrennt werden können. Die gelben Krystalle halten hartnäckig Salpetersäure zurück. Ihre Zusammensetzung ist $\text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3 + 27\text{H}_2\text{O}$, doch ist die Wasserbestimmung nicht ganz sicher. Die Säure krystallisirt in schiefen Prismen. Ihre wässrige Lösung giebt mit angesäuerten Lösungen von Kalisalzen einen gelben krystallinen Niederschlag von der Zusammensetzung $3\text{K}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, 20\text{MoO}_3$. Die weißen Krystalle haben die Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MoO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$. Diese Säure bildet grade rhomboïdale Prismen, welche, wenn sie aus einer viel Salpetersäure enthaltenden Lösung anschießen, undurchsichtig sind, durch Umkrystallisiren aus Wasser aber leicht klar erhalten werden können. Die Säure giebt mit Alkalien einen weißen gelatinösen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag, der sich in Säuren und Alkalien löst. Durch Neutralisation dieser Lösungen wird er wieder gefällt. Auch mit Metallsalzen giebt die Säure gelatinöse Niederschläge, wenn man die Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt. Das *Ammoniaksalz* hat die Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 70, 1408.

q. Löst man diese Salze in
entstehen saure krystallisirbare
 $\text{MoO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ und Na_2O , As_2O_3 ,
Ammoniaksalz wird leicht durch
Ammoniak in salpeters. Lösung mit
Säure erhalten. Beim Concentriren
fallen sich dann dicke glänzende
in graden Prisma mit viereckiger
Temperatur bildet sich etwas
Säure, welches die weißen Krystalle
hoher Temperatur entsteht ein sehr
Krystallwasser. Eben so läßt sich
durch Kochen der berechneten
Arsensäure und Molybdänsäure
hohe Krystalle (grades Prisma mit
in das saure Ammoniaksalz mit
ist das Ammoniaksalz der gelben
Säure bald und aus der eingedampften
Säure freie Säure in durchsichtigen

von wolframs. Natron mit Sal-
Jean (1), unter Entwicklung
Säure aus, die sich beim Erkalten
niederschlägt. Die Flüssigkeit nimmt dabei
an. Beim Behandeln der Krystalle mit
Volframsäure, beim Erhitzen ent-
steht eine grüne Masse, welche
aus einem Wolframoxyd besteht. Sie

89-856

Nat 8-258

wasser 1-866.

Niederschläge, so scheidet sich noch

des krystallinischen Niederschlages aus, mit Alkohol vergiebt es einen weissen amorphen Niederschlag von nur saurem wolframs. Ammoniak, welches in kaltem Wasser löslich ist. *Molybdäns. Natron* in gleicher Weise mit Salmiak versetzt giebt einen amorphen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{MoO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Versetzt man das Natron mit diesem Niederschlag mit sehr viel Alkohol, so entsteht eine krystallinische Masse, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung :

Molybdänsäure	78.70
Ammoniak	11.10
Wasser	10.20

1.

H. E. Roscoe (1) hat ein *Uranpentachlorid* UCl_5 dargestellt.

Es bildet sich neben dem bekannten Tetrachlorid UCl_4 , wenn man trockenes Chlor über ein mässig erhitztes Gemisch reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride von Uran leitet. Das neue Chlorid existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Lässt man das Chlor recht langsam Zutreten, erhält man lange nadelförmige dunkle Krystalle, welche im hellen Lichte metallgrün und im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor aber schnell eingeblasen, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Uranpentachlorid ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit.

In Wasser löst es sich mit zischendem Geräusch und mit starker Bildung von Salzsäuredämpfen. Erhitzt man das Chlorid in einem Reagenzglas oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Chlor, zerfällt es in Tetrachlorid und freies Chlor. Diese Dissociation beginnt in einer Kohlensäureatmosphäre bei 120° und ist vollständig bei 235° . Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung flüchtig. Wenn man das Pentachlorid in einem Strome von trocknem Ammoniak erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Nitrit, dessen Untersuchung noch fortgesetzt wird.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1181.

diesem Zweck zwei Glaszylinder so ineinander, daß nur ein enger ringförmiger Raum zwischen ihnen bleibt und fülle diesen mit frischem, durch Schütteln von Quecksilber mit hochgelbem Schwefelammonium erhaltenen Zinnober an, der im Dunkeln ausgewaschen, doch noch nicht getrocknet war, und gielse concentrirten Salmiakgeist hinzu. Auf die äußere Fläche des weiteren Cylinders klebt man schwarze Papierstreifen und stellt das Ganze einige Minuten in die Sonne oder in einen mittelst eines Spiegels in den Vorlesungssaal reflectirten Strahl derselben. Nach dem Entfernen der Papierstreifen findet man die bedeckt gewesenen Stellen noch schön roth, während der vom Licht getroffene Zinnober eine braune Farbe angenommen hat. Unter verdünnter Salpetersäure tritt die Schwärzung gar nicht, unter reinem Wasser nur sehr langsam ein.

K. Heumann (1) hat gefunden, daß *Zinnober* unter Zusatz von *Wasser mit Kupferpulver gekocht rasch zersetzt wird*. Es bildet sich dabei metallisches Quecksilber, Schwefelkupfer und ein dunkles, in Salpetersäure unlösliches Pulver. Als dieses zur Entfernung von anhängenden Quecksilberkügelchen mit concentrirter Salpetersäure gekocht wurde, änderte sich die Farbe desselben plötzlich in Weiß um. Diese weiße Verbindung wurde in Berührung mit Alkalien sofort schwarz, beim Kochen mit Salpetersäure aber mit allen seinen Eigenschaften regenerirt. Die genauere Untersuchung dieses Körpers ergab die Identität desselben mit dem weißen Niederschlage, welchen eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff in der Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd hervorbringt. Dieser Körper besitzt bekanntlich die Zusammensetzung $2\text{HgS}, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und läßt sich auch durch Digestion von Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberoxydnitrat erhalten. Er wurde besonders von Palm (2) und Barfoed (3) untersucht. Das Schwarzwerden der Verbindung beruht auf einer Abscheidung von Schwefelquecksilber.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 752, 1888 u. 1486; Dingl. pol. J. 314, 302. — (2) Jahresber. f. 1862, 220. — (3) Jahresber. f. 1864, 281.

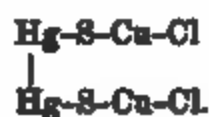
auge wird sie im ersten Moment schwarz; beim Erwärmen wird wahrzunehmen. Der schwarze 1 und 1 Mol. HgO. Verdünnte 1 beim Kochen mit concentrirter salpeters. Quecksilberoxyd auf ecksilber wirkt und die weisse on Palm gemachten Angaben 1 Zinnober und Quecksilbersalzen en auch so nur weisse Verbind- dieser Zersetzung des Zinnobers : schon lange beobachtete Ver- ännobers durch Berührung mit n Karmarsch zur Verhütung ebenen Mittel : Ausziehen des 1 gereinigter Potasche oder Zu- Kupferstückchen zur Entfernung sheinen danach ziemlich nutzlos. 1 der Zinnober und zwar noch

energischer wie durch Kupferpulver zersetzt. Auch hier tritt die auffallend verschiedene Widerstandskraft des auf nassem Wege dargestellten Zinnobers deutlich hervor. Es bildet sich dabei Schwefelzink, Zinkamalgam und metallisches Quecksilber. Fügt man Zinnober zu Zinkstaub, der mit Salzsäure bereits übergossen ist, so tritt alsbald unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Zerstörung der Farbe ein. Also wird auch durch nascenten Wasserstoff der Zinnober zersetzt.

K. Heumann (1) hat auch eine *Verbindung von Schwefelquecksilber mit Kupferchlorür* dargestellt. Kocht man rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Kupferchlorid, so tritt zunächst keine Einwirkung ein, setzt man jedoch concentrirte Salzsäure hinzu, so entsteht sofort ein brillant orangefarbenes Pulver, während die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1890.

nimmt. Letztere wurde durch Kupferchlorür veranlaßt, welches sich in dem überschüssigen Kupferchlorid mit jener Farbe . Der gelbe Niederschlag enthielt viel Schwefel beigemengt, aber durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff leicht entfernt werden konnte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung Cu_2S . Danach kann der Körper betrachtet werden als sekundäre Anlagerung nach der Formel 2HgS , Cu_2Cl_2 , oder es nimmt ihm die Constitution zu



Entstehen dieser Verbindung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken :



Auftreten von Kupferchlorür ist wohl zum Theil durch anderweitige Umsetzung nach der Gleichung $\text{HgS} + 2\text{CuCl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$ begründet, zum Theil durch secundäre Wirkung von überschüssigem Kupferchlorid auf den bereits gebildeten gelben Körper. Concentrirte Salzsäure löst in Kochen Cu_2Cl_2 und HgCl_2 , unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Verdünnte Schwefelsäure verändert nicht in der Siedehitze den Körper in keiner Weise, kochende concentrirte Säure bildet unter Entwicklung von HCl und SO_2 eine Verbindung von schwefels. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber. Natriumhydrat färbt die gelbe Verbindung tief schwarz und während alles Chlor in Lösung geht und Sauerstoff seine Stelle tritt, resultirt ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. Cu_2O . Verdünnte Salzsäure löst beim Erwärmen mit diesem Gemisch nur wenig Kupfer, aber viel Quecksilber, indem es, wie directe Versuche ergaben, die Umsetzung vollzieht :



Nach Digestion von Kupfersulfür oder -sulfid mit Quecksilberchlorid bildet sich nur der weiße Körper 2HgS , HgCl_2 .

die Analysen von zwei Sorten
emont, Dauphinée, mit :

.	.	.	71.69	78.89
.	.	.	26.15	19.34
von	.	.	2.16	8.27
.	.	.	11.10	10.05.

t das *porées*, vermittelt Reduc-
ik erhaltene *Silber* eine *große*
er. Auf einem Papierfilter mit
Th. Silber 80 Th. Wasser auf-
pulver wurde hierauf bei 100°
enthielt es dann noch 15 Proc.
Proc., nach zwölf Stunden 7 Proc.
alver sein ursprüngliches Trocken-

in einem silberhaltigen *Bleiglans*
metallischem Zustand spinnweben-

wirkung von reinem *Wasserstoff*
Vasserstoff durch eine concentrirte
t, scheint anfänglich nicht einzu-
e aber wird metallisches Silber
m Malse, als die Reaction fort-
Salpetersäure einwirkt und damit
Verbindung nicht von Wasserstoff
sultat die vollständige Umwand-

Aus sehr verdünnten Lösungen
in metallischem Zustande, da
(mit bis zu 7 Proc. freier Säure)
gar nicht einwirkt. — Platin,
urch Wasserstoff aus ihren Lösun-

N. Rep. Pharm. 22, 265. — (3) Compt.
I. (3) 12, 3; Chem. News 20, 277;

gen ebenfalls niedergeschlagen, Kupferniträt wird zu Nitrit reducirt und Quecksilberniträt liefert ein basisches Salz.

Nach H. Pellet (1) ist aus destillirtem Zink und reiner Salzsäure entwickeltes und mit Natronlauge und mit einer Lösung von salpeters. Silber *gewaschenes Wasserstoffgas* auf eine neutrale Lösung von *Silberniträt* (30 g per l) ohne Einwirkung. Bei 80° entsteht ein leichter graugelber Niederschlag, welcher jedoch nur in den ersten Augenblicken des Einleitens entsteht. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird nicht weiter verändert. Eine Lösung von geschmolzenem salpeters. Silber, welche infolge von gebildetem Silberoxyd immer etwas alkalisch reagirt, wird in der Kälte und in der Wärme in der Art von reinem Wasserstoffgas angegriffen, daß das gelöste Silberoxyd reducirt wird. Säuert man die Lösung mit etwas Salpetersäure an, so entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag. Schliesslich bemerkt Pellet gegenüber Russel noch, daß salpetrigs. Silber bei Gegenwart von Salpetersäure, besonders in der Wärme, nicht existenzfähig ist.

N. Békétóff (2) fand dagegen, gestützt auf quantitative Bestimmungen, daß eine neutrale Lösung von *salpeters. Silber*, wenn auch nur bei sehr langer Dauer der Einwirkung, durch *reines Wasserstoffgas reducirt* wird, und zwar ist die ausgeschiedene Menge von Silber genau proportional der absorbirten Menge von Wasserstoffgas. Die zuerst neutrale Lösung reagirt nach der Einwirkung sauer.

A. Vogel (3) hat durch C. Bernhardt die *Löslichkeit des Chlorsilbers* in Salzsäure und verschiedenen Chloriden bestimmen lassen. Es wurde zu der kalt gesättigten Lösung der Chloride (die Salze wurden heiss gelöst und von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen abgegossen) so lange $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung hinzugefügt, bis bleibende deutliche Trübung eintrat. Es wurden folgende Resultate erhalten, wobei I den

(1) Compt. rend. 38, 1132. — (2) Compt. rend. 38, 1418. — (3) N. Rep. Pharm. 28, 335.

malsilberlösung auf 10 cbcm, II die bers in 100 cbcm der kalt gesättigten ie Menge der Chloride, welche zur Lö- er erforderlich sind, bezeichnet :

	I	II	III
. . .	0.10	0.0148	6998
. . .	0.59	0.0884	1185
. . .	0.65	0.0980	1075
. . .	0.68	0.0950	1050
. . .	0.38	0.0472	2122
. . .	1.10	0.1575	684
. . .	1.20	0.1710	594
Gew.) . .	2.10	0.2980	228

nd bei gewöhnlicher Temperatur vorge- Temperaturerhöhung der Lösungen bis ermeht im Allgemeinen das Löslichkeits- ers. Es wurde auch noch die Löslich- Salzsäure unter verschiedenen Verhält-

	I	II	III
ec. Gew. mit			
rdünnt .	0.8	0.056	1785
H ₂ O . .	0.4	0.016	5555
" . . .	0.25	0.0089	11285
" . . .	0.15	0.0048	28671
pec. Gew. bei			
) . . .	4.00	0.56	178.

bei die nämliche Bedeutung wie vorhin. Lösungsmittel für Chlorsilber haben sich Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlor lornickel und Chlorkobalt.

; eine ausführliche Abhandlung über die *der Opalescenz von Flüssigkeiten, welche*

Chlorsilber im Zustande äußerster Vertheilung suspendirt enthalten, mitgetheilt und die nähere Ausführung Seiner im Jahresber. f. 1871, 339 besprochenen *Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers* veröffentlicht. In einer weiteren, ebenfalls sehr ausführlichen Abhandlung (1) bespricht Er die verschiedenen *physikalischen Zustände des Bromsilbers* und deren *Löslichkeitsverhältnisse*. Wir müssen uns darauf beschränken Folgendes mitzutheilen : Das Bromsilber existirt in sechs verschiedenen physikalischen Zuständen : 1) im flockig weißen, 2) im flockig gelben, 3) im pulverförmig intensiv gelben, 4) im pulverförmig weißen, perlartigen (*blanc perlé*), 5) im körnig weißgelben, 6) im krystallisirten oder geschmolzenen, rein intensiv gelben. Bromsilber in flockigem oder pulverförmigem Zustande kann als unlöslich betrachtet werden in reinem Wasser und in mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure angesäuertem Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 33°, während es bei einer höheren Temperatur merklich löslich ist. Körniges weißgelbes oder weißes perlartiges Bromsilber löst sich nur bei Temperaturen über 50° und obgleich es bei 100° nur wenig löslich ist läßt sich doch bei dieser Temperatur sein Löslichkeitscoefficient mit Sicherheit bestimmen. Die äußerste Grenze, bis zu welcher sich Silber als Bromsilber überhaupt nachweisen läßt, ist $\frac{1}{10\,000\,000}$.

Wird, nach G. S k u r a t i (2), *frisch gefälltes Chlorsilber* mit frisch bercitetem Natriumhydrosulfid erwärmt, so entwickelt sich schweflige Säure und das Silber wird reducirt :



Die Reduction erfolgt auch mit Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak oder in Cyankalium.

C. L e a (3) beschreibt eine *Verbindung von Chlorsilber mit Jodquecksilber*. Er erhielt dieselbe durch Mischen von gleichen Aequivalenten beider Substanzen. In diesem Gemisch war nach kurzer Zeit die Farbe des Quecksilberjodids verschwunden und das

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 289. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 28; Deutsch. ch. Ges., Ber. 1874, 861 (Corresp.). — (3) Sill. Am. J. [3] 7, 84.

angenommen. Die Verbindung
 setzung $\text{AgClHg}_{1/2}\text{J}$.

eine ähnliche wie die von Lea-
 son früher in seinem Labora-
 torien Tropfen Silbernitrat zu
 ordnen sei. Wendet man statt
 entsteht eine analoge *Kupfer-*

riches Gold von Schottland und

Wanlockhead	Sutherlandshire
86.60	79.22
12.89	20.78
—	—
0.25	—
99.34	100.00
16.50	16.62.

en *Bädern* wieder zu erhalten,
 ne stark alkalische Lösung von

Es entsteht beim Kochen ein
 welcher Gold und Zinn enthält.
 raschen, in der möglichst ge-
 gelöst und aus dieser Lösung
 metallisch gefällt.

is im Gegensatz zu der Behaup-
 wenig *Gold* auf in eine Lösung
 | durch Zusatz von organischen
 niederschläge.

in Gemeinschaft mit E. Pri-
 er die *Schwefelverbindungen* des
 daraus hervor, daß es mit den
 i Verfahren nicht möglich ist,

) Chem. News 20, 199 u. 209. —
 (Corresp.). — (4) Chem. News 20,
 (6) Dingl. pol. J. 212, 360.

durch Fällen von Goldlösungen mit Schwefelwasserstoff — dieselben mögen sauer oder neutral, kalt oder heiss, verdünnt oder concentrirt sein — nach Belieben bestimmte Verbindungen zu erhalten. Es entstehen Niederschläge, die fast immer Gemenge von Gold oder Schwefel mit Schwefelgold sind. Auch durch Auflösen des gefällten Schwefelgoldes in einem Schwefelalkalimetall gelingt es nicht, eine bestimmte Verbindung beider Körper zu erhalten, weil bei der Zersetzung der so bereiteten Lösung durch eine Säure dem Niederschlag Schwefel beigemengt wird, der sich ohne Zersetzung des Schwefelgoldes nicht entfernen lässt.

E. Reichardt (1) hat ein *Platin*, Stück eines Schwefelsäurekessels untersucht, welches sich durch *spröde*, durch und durch krystallinische Beschaffenheit auszeichnete. Die Analyse ergab :

	1.	2.	3.
Platin	99.480	—	—
Kupfer	0.478	0.478	0.452
Eisen	0.018	—	—
Silicium	0.030	0.030	—

Platinmetalle, Schwefel und Phosphor waren nicht vorhanden. Wahrscheinlich rührte die Sprödigkeit von dem Siliciumgehalt her.

G. Vulpius (2) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn *Platinsalmiak* mit Alkohol und Natronlauge und zwar mit zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks unzureichenden Mengen von Natronlauge behandelt wird, das rückständige unvollständig reducirte gelbgraue Pulver beim Glühen sich entzündet und unter Entwicklung dicker weißer Dämpfe und eines stechenden Geruches nach Acrolein abbrennt. Das Platin bleibt dabei in Form des schönsten Schwammes zurück.

L. Troost und P. Hautefeuille (3) haben durch das Studium der Tension des in höherer Temperatur von *Palladium-*

(1) Dingl. pol. J. 218, 445; Arch. Pharm. [3] 5, 128. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 417. — (3) Ann. chim. phys. [5] 2, 273; Compt. rend. 30, 686; J. pr. Chem. [2] 9, 199; Pogg. Ann. 153, 144.

stoffgases bewiesen, daß die Vermischen Vereinigung beruht und Wasserstoff durch einfache Abste Temperatur, um die Verbin- 100°, über 130° bildet sie sich

schiedene kleinere früher (2) mit- r ausführlicheren Abhandlung zu- von Ihm (3) gemachte Angabe, n ohne mit Wasserstoff beladen ten auf gewisse Salzlösungen aus-

Der Irrthum entstand dadurch, h nur mäßig erhitzt wurde, wäh- als ein mit Wasserstoff beladenes, erem Glühen bis zur Rothglüh- /asserstoffs gänzlich beraubt wer- en *Arsen*, *Thallium*, *Magnesium*, oder weniger hohem Grade die en zu reduciren. — Ein auf gal- nes dünnes *Kobaltblech* und wenn- auch das reine Zinn lassen sich 'asserstoff beladen, dagegen ver- n sich zu verdichten : Calcium, lium, Blei, Silber, Queckailber, n, Platin, Chrom, Silicium.

achtete, daß blau angelaufenes emperatur in Wasserstoffgas die ch das *schwarze Oxydul*, erhalten alzes, wird nach F. Wöhler (4) stan reducirt und zwar unter leb- kann diese zu einem instructiven

Eine Lösung von Palladiumchlorür wird nach F. Wöhler (1) bei dem Vermischen mit schwefliger Säure hellgelb. Mischt man dann allmählich Natronhydrat hinzu, so entsteht ein voluminöser, fast weißer Niederschlag, der sich nach und nach vermehrt und krystallinisch wird. Er ist in dem Ueberschuß sowohl von schweflig. Säure als von Natron löslich. Die Verbindung ist ein *Doppelsalz von schwefligsaurem Palladiumoxydul und schwefligsaurem Natron* und nach einer Analyse von Frerichs $\text{PdSO}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, also wie das entsprechende Platinsalz zusammengesetzt. Es bildet ein blaßgelbes krystallinisches Pulver, wird beim Erwärmen erst gelb und dann unter Zersetzung schwarz. Kali und Ammoniak geben in einer mit schwefliger Säure vermischten Palladiumchlorürlösung keinen Niederschlag.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (2) haben gefunden, daß durch Alkohol oder Ameisensäure gefälltes *pulverförmiges Rhodium* Ameisensäure unter Wärmeentwicklung in Wasserstoff und Kohlensäure zersetzt. Hat die zersetzende Wirkung des Rhodiums abgenommen, so braucht man es nur zu waschen und an der Luft zu trocknen, damit dieselbe mit ihrer ursprünglichen Intensität wieder eintritt. Bei einer die gewöhnliche nur wenig übersteigenden Temperatur wird Alkohol durch Rhodium bei Gegenwart eines Alkalis zersetzt, indem unter Wasserstoffgasentwicklung Alkaliacetat entsteht. *Iridium* verhält sich wie Rhodium, während *Platin* und *Palladium* ein solches Verhalten nicht zeigen.

(1) Ann. Chem. Pharm. 174, 199. — (2) Compt. rend. 70, 1782.



e Chemie.

Indungen.

zur Darstellung organischer Cy-
an Cyankaliums sich des wasser-
löslichen.

den von O. Lange (3) erhal-
tenen Körper näher untersucht.
In wässrige verdünnte oder con-
centrirte hindurch mit Lösungen von
Natrium in Berührung bleibt. Gleich-
zeitig (4). Der neue Körper wird
in Aether ausgezogen und nach dem
UmkrySTALLISIREN des Rückstandes

Derselbe bildet Krystalle, die
schmelzen scheinen, schon bei einer
Temperatur von 180° sich theilweise
flüssig erhitzen unter Ausstoßung
von Gasen. Ihre Constitution er-

1881; Monit. scientif. [8] 4, 822. —
— (3) Jahresber. f. 1878, 298. —

gab sich aus dem Verhalten gegen Baryumhydroxyd und Chlor-, sowie Jodwasserstoff. Beide Reagentien wirken in der Weise ein, daß der Körper unter Aufnahme von Wasser in Amidoessigsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Dieser Zersetzung gemäß betrachtet Wippermann die Verbindung als *Tricyanwasserstoff* $C_3H_3N_3(C_3H_3N_3 + 4H_2O = \overline{NH_2-CH_2-COOH} + CO_2 + 2NH_3)$, und zwar constituirt:

$$\begin{array}{c} N=C-C-H \\ | \quad \diagdown \\ NH_2 \quad CN, \end{array}$$

demzu-

folge ein Amidomalonsäurenitril, welches zu der Zeit, wo es in Amidomalonsäure übergeführt, glatt in Glycocoll und Kohlensäure (1) umgewandelt wird.

Nach Nils. Olof Holst (2) entsteht *Bromplatincyanürbaryum*, wenn man eine Lösung von Platincyanbaryum mit Brom verdampft. Die neue Verbindung von der Formel $Pt(CN)_4BaBr_2 + 5H_2O$ bildet gelbe Krystalle, welche an der Luft sich nicht verändern und in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich sind. Nach Topsoë bilden sie tetragonale Formen. Denselben sehr ähnlich ist das *Chlorplatincyanürbaryum* $(Pt(CN)_4BaCl_2)$, sowie das *Jodplatincyanürbaryum* $(Pt(CN)_4BaJ_2)$. — *Bromwasserstoffplatincyanür* $(Pt(CN)_4, H_2Br_2 + xH_2O)$ entsteht aus dem Bromplatincyanürbaryum durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Es bildet tafelförmige, ziemlich dicke, zerfließliche Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In ähnlicher Weise wie die letztere Verbindung kann das *Chlorwasserstoffplatincyanür* erhalten werden. — *Bromplatincyanürkalium* bildet in wasserfreiem Zustande gelbe tafelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $Pt(CN)_4Br_2K_2$, welche 2 Mol. Wasser aufnehmen können und sich bei 200° zersetzen. *Jodplatincyanürkalium* $(Pt(CN)_4J_2K_2)$ zeigt tetragonale, an der Luft unveränderliche Krystalle. — *Bromplatincyanürammonium* $(Pt(CN)_4Br_2(NH_4)_2)$ krystallisirt in gelben tafel- oder linsenförmigen Krystallen von trikliner Form. — Von ähnlichen Verbindungen wurden noch untersucht: *Chlor-*

(1) Baeyer, Jahresber. f. 1864, 638. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 847 (Corresp.).

$(\text{CN})_4\text{Cl}_2(\text{NH}_4)_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$), *Bromplatin-*
 $(\text{CN})_4\text{SrBr}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$), *Bromplatincyankür-*
 $\text{Al}_2\text{Br}_3 + 22 \text{H}_2\text{O}$), *Chlorplatincyankür-*
 $\text{Mo} + 2 \text{H}_2\text{O}$), *Bromplatincyankürko-*
 O), *Bromplatincyankürzink* $(\text{Pt}(\text{CN})_4)_2$,
Bromplatincyankürblei $(\text{Pt}(\text{CN})_4)_2\text{Br}_2\text{Pb} +$

die Gefahr aufmerksam, welche die
 aus Chlor und Cyanquecksilber,
 wahrgenommen wurden, mit sich
 besser, diesen Körper aus Blausäure
 , einer ungefährlichen Reaction zu-

2) erhält man eine Verbindung von
 rysean), wenn man in eine wässrige
 Cyankalium Schwefelwasserstoff leitet.
 gelben Nadeln ab, welche nach dem
 Umkrystallisiren aus heißem Wasser
 hnlichen Glanz zeigen, auch in Al-
 Säuren und Alkalien löslich sind, aus
 krystallisiren. Fichtenholz färbt sich
 Körpers in Schwefelsäure und Salz-
 wässrige Lösung mit gelbem Queck-
 tet sich der Körper in Schwefelwasser-
 beide als Quecksilbersalze verbleiben.
 he rauchende Salpetersäure, salpetrig.
 verdünnte Salpetersäure und Zink) wird
 ndem Lichte grünglänzende Masse ver-
 Wasser sehr wenig, etwas leichter mit
 lkohol und Aether, sehr leicht mit
 gem Kali und Natron löslich, aus
 en er mit Säuren wieder ausgefällt

W. Skey (1) erhielt *Eisenquecksilbersulfocyanid* in langen schwarzen prismatischen Krystallen, als er ätherische Lösungen von rothem Rhodaneisen und einem Quecksilbersalz zusammenbrachte. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich, sie wird jedoch dadurch gebleicht; unlöslich ist sie ferner in Essigsäure, dagegen löslich in Alkohol und Aether. — *Eisengoldsulfocyanid* wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Dasselbe ist feinkörnig, fast schwarz, wenig in Wasser, besser in Alkohol und Aether löslich. — *Quecksilberkobaltsulfocyanid* wurde in zwei Modificationen dargestellt. Die eine bildet kleine wasserfreie, tiefblaue, fast schwarze Krystalle, die andere hellblaue Prismen von einiger Größe. Beide sind fast unlöslich in Wasser; durch Eisenchlorid werden sie unter Bildung von Rhodaneisen zersetzt. — *Quecksilbermolybdänsulfocyanid* fällt aus wässerigen Lösungen als rothe flockige Substanz nieder. — *Platinammoniumsulfocyanid* entsteht in zwei Modificationen, durch freiwilliges Verdampfen gemischter Lösungen von Ammoniumplatinchlorid und Rhodanammonium. Die eine Modification bildet scharlachrothe kleine Krystalle, wie lange Prismen und hexagonale Blättchen, die einen bitteren Geschmack besitzen; die andere kubische Krystalle von braunrother Farbe, welche unlöslich in Wasser und geschmacklos sind. *Platinkaliumsulfocyanid* wird in ähnlicher Weise dargestellt. In dieser Verbindung kann das Kalium ersetzt werden durch Anilin, wodurch eine Substanz entsteht, welche unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

Von Julie Lermontoff (2) sind Versuche zur Darstellung des *Sulfocyanmethylen*s angestellt, welchem das Sulfocyanäthylen von Buff (3) und Sonnenschein (3) homolog ist. 2 Mol. Sulfocyankalium werden mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zwei bis drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt, die ausgefallenen Krystalle

(1) Chem. News 30, 25. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1282. — (3) Jahresber. f. 1855, 609 u. 610.

mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Der neue Körper besitzt die Formel $\text{CH}_2(\text{CNS})_2$, ist in Alkohol und Aether leicht, in heißem Wasser ziemlich und in kaltem Wasser fast nicht löslich und schmilzt bei 102° . Vermischt man das Sulfocyanmethylen mit so viel concentrirter Salpetersäure, als eben zur Auflösung nothwendig ist, erhitzt damit kurze Zeit und verdampft nun das Gemisch sogleich auf dem Wasserbade, so läßt sich nach Entfernen der Salpetersäure durch wiederholtes Verdampfen mit Wasser mittelst Baryumcarbonat das entsprechende Salz der *Disulfometholsäure* $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ gewinnen. Dasselbe zeigt Krystalle von schönem Perlmutterglanz.

O. Bileter (1) hat eine mit dem Phenylsenföl isomere Verbindung, das *Rhodanphenyl* ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$), dargestellt und zwar nach zwei Methoden. Einerseits durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf schwefels. Diazobenzol, andererseits durch Einleiten von Chlorcyan in Bleiphenylmercaptid $((\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Pb})$, welches in Alkohol suspendirt und von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben war. Im ersteren Falle wird nach der Reaction in der Wärme mit Wasserdampf die neue Verbindung abdestillirt, getrocknet und fraktionirt. Im letzteren Falle fällt man mit Wasser fast reines Rhodanphenyl, welches zweimal rectificirt wird. Der neue Körper repräsentirt eine farblose, beim Aufbewahren allmählich gelb werdende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1.155 bei 17.5° und dem Siedepunkte 231° bei 706 mm. Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200° erhitzt zerlegt er sich unter Wasserstoffaufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak. Kaliumsulfhydrat bildet aus ihm Phenylsulfhydrat neben Rhodankalium schon in der Kälte zurück.

J. Ponomareff (2) untersuchte die Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Persulfocyansäure*. Der Proceß beginnt bei 125° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, wobei ein rothbraunes Oel von stechendem Geruch destil-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1753. — (2) Compt. rend. 79, 1335.

lirt. Gegen 170° sublimiren an die Wände der Retorte grofse glänzende Blätter, welche aus festem Chlorcyan ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) bestehen und das Destillat enthält nun Phosphorsulfochlorid (PSCl_3) neben Chlorschwefel (S_2Cl_2) und Phosphorchlortür. Nimmt man die Formel der Persulfocyansäure nach dem Vorschlage von Laurent und Gerhardt $= \text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{H}$ an, so verläuft der Procefs nach der Gleichung: $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{H} + 3 \text{PCl}_5 = 2 \text{PCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{PSCl}_3 + \text{HCl} + \text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$. — Die Persulfocyansäure wird auch von Ammoniak angegriffen, wenn die beiden Körper in einem verschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhitzt werden. Neben Schwefelcyanammonium, welches durch Verdampfen mit Wasser aus dem Reactionsproduct sich verflüchtigt, entstehen hierbei, falls man mit einem Ueberschufs von Ammoniak operirt hatte, feine, aus kochendem Wasser umkrystallisirbare Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Werden dieselben schwach erhitzt, so sublimiren sie zum Theil und bei höherer Temperatur entweicht Ammoniak. Die Krystalle besitzen die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_7\text{S}$ und sind ihrem Verhalten nach eine Verbindung von Melamin mit Rhodanwasserstoffsäure $= \text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3, \text{CNSH}$. Von Kalihydrat werden sie in Melamin, welches ausfällt, und Rhodankalium zerlegt. — Ausser dieser Substanz entsteht bei der Reaction von Persulfocyansäure gegen Ammoniak noch eine kleine Menge Rhodanammonium, die sich aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation gewinnen läfst.

Bernhard Proskauer (1) hat eine Selenverbindung erhalten, welche dem von Buff (2) und Sonnenschein (3) dargestellten Sulfocyanäthylen ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{CNS})_2$) entspricht. Am aufsteigenden Kühler wurde Kaliumselencyanid mit Aethylenbromid digerirt, bis keine Ausscheidung von Kaliumbromid mehr erfolgte. Das Reactionsproduct wird vom Alkohol befreit, mit Wasser gewaschen und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine *Selencyanäthylen* krystallisirt in schönen weissen Na-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1279. — (2) Jahresber. f. 1855, 609. — (3) Ebendaselbst 610.

deln, welche in kaltem Wasser und Aether nicht, in heißem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind. Sie schmelzen bei 128° zu einer braunen Flüssigkeit und entsprechen der Formel $C_2H_4(CNSe)_2$. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird der Körper zu der Verbindung $C_2H_4(SeO_3H)_2$, einer *Aethylselenensäure* oxydirt, welche sehr zerfließlich ist und ein Blei-, ein Silber-, sowie ein Baryumsalz bildet. — In ähnlicher Weise, wie das Selencyanäthylen, entsteht *Selencyanmethylen* ($CH_2(CNSe)_2$) aus Methylenjodid und Kaliumselencyanid.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

Berthelot (1) macht den Vorschlag, eine neue Klasse von Verbindungen, die *Carbonyle*, zu verzeichnen, welche sich von dem Radical CO herleiten und den Ketonen am nächsten stehen. Die drei Hauptrepräsentanten desselben sind das Allylenoxyd, nach Berthelot geschrieben $(CH_2, CH_2)CO$, das Diphenylenketon $(C_6H_5, C_6H_5)CO$ und der Campher $(C_{10}H_{16}, C_4H_8)CO$.

Berthelot (2) veröffentlicht eine Untersuchung über die vorsichtige *Oxydation der Kohlenwasserstoffe*. Eine wässrige Lösung von *Amylwasserstoff* (1 cbcm auf 2 l Wasser), welche mit der Hälfte ihres Volums einer Chromsäuremischung (aus 500 Th. Wasser, 5 Th. krystallisirter Chromsäure und 1 Th. Kaliumbichromat) versetzt und fünf Wochen lang bei einer Temperatur von 15 bis 20° hingestellt worden war, hatte sich nach dieser Zeit in Baldriansäure verwandelt, hingegen lieferte das *Amylen* auf gleiche Weise behandelt neben Kohlensäure noch folgende flüchtige fette Säuren, welche durch fractionirte Fällung mit Baryumhydroxyd von einander getrennt wurden: Baldriansäure (36 Proc.), Buttersäure (16 Proc.), Propionsäure (17 Proc.),

(1) Compt. rend. 79, 1093. — (2) Ebendasselbst 1435.

Essigsäure (28 Proc.) und Ameisensäure (3 Proc.). Bei der Fällung wird die Propionsäure durch jede der anderen Säuren verdrängt, danach die Buttersäure, dann die Baldriansäure, nächst dem die Essigsäure, und die Ameisensäure endlich verdrängt alle vorhergehenden. Dieses Resultat bringt Berthelot bezüglich der Essigsäure und Ameisensäure mit den Wärmemengen in Zusammenhang, die bei der Entstehung ihrer Salze frei werden und gröfser sind bei der Ameisensäure, als bei der Essigsäure. — Das Auftreten der Baldriansäure bei der vorsichtigen Oxydation des Amylens ist deshalb interessant, weil Chapman (1) das letztere durch eine Chromsäuremischung (chroms. Kali 5 Th., Wasser 100 Th. und die hinreichende Menge Schwefelsäure) bei einer Temperatur von 80 bis 90° zu Essigsäure und etwas Ameisensäure oxydirte und Truchot (2) aufser diesen Säuren bei demselben Procefs noch die Entstehung der Propionsäure und Buttersäure beobachtete. Nach Berthelot wird nicht, wie es hiernach scheinen sollte, zuerst Baldriansäure gebildet, welche durch weitere Oxydationen in die niederen Glieder der Fettsäurereihe zerfällt, sondern es lassen sich am Amylen verschiedene Angriffspunkte annehmen, wodurch es möglich wird, dafs die von Ihm beobachteten Oxydationsproducte zu gleicher Zeit entstehen.

S. Cloëz (3) berichtet über *Kohlenwasserstoffe aus Eisen*. Das zu den Versuchen dienende Material war Spiegeleisen, welches 0·04 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 0·06 Braunstein, eine kleine Menge Silicium und Spuren von Phosphor und Schwefel enthielt. Dasselbe wurde mit Salzsäure übergossen, die mit zwei Volumen Wasser verdünnt war und zur Beschleunigung der Einwirkung stand der Apparat im Wasserbade. Das entweichende Gas passirte zuerst zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen, darauf ein aufrecht stehendes, Bimssteinstücke enthaltendes Gefäfs, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt

(1) Jahresber. f. 1866, 281. — (2) Ebendasselbst 282. — (3) Am. Chemist 5, 165; Compt. rend. 70, 1565.

waren, endlich eine Woulff'sche Flasche, die unter Wasser befindliches Brom enthielt. In den Waschflaschen sammelt sich ein Oel, das schon zu Anfang des Jahrhunderts von Proust beobachtet ist und nach der Rectification eine zwischen 118 und 124° destillirende Flüssigkeit gab, bestehend aus *Octylen*, C_8H_{18} . Aus der Bromflüssigkeit konnte kein Aethylenbromür, dagegen ein Körper destillirt werden, welcher annähernde analytische Zahlen für das Propylenbromür ($C_3H_6Br_2$) lieferte. Der Destillationsrückstand gab mit alkoholischem Kali behandelt Bromheptylen ($C_7H_{14}Br$) und Bromoctylen ($C_8H_{16}Br$), das erstere vom Siedepunkt 130°, das letztere vom Siedepunkt 150°. — Weiches Roheisen lieferte keinen öligen Kohlenwasserstoff. — Bezüglich dieser Abhandlung bemerkt Dumas (1), daß man im weissen Eisen und gehärteten Stahl vielleicht eine chemische Verbindung der Constitution FeC annehmen könne.

E. Hardy (2) berichtet über die *Einwirkung von Brom auf Alkohole*. Wenn man auf absoluten Aethylalkohol, welcher sich in einem Kolben mit langem Halse befindet, in Intervallen eine geeignete Menge Brom fließen läßt, unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung, darauf den Hals zuschmilzt, im Wasserbade das Gemenge einige Stunden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos ist, so entweicht nach dem Oeffnen des Kolbens kein Gas und das Reactionsproduct hat sich in zwei Schichten getrennt. Die obere enthält wässrige Bromwasserstoffsäure, die untere Bromäthyl, freies Bromal und *Bromalalkoholat* (C_2HBr_3O , C_2H_5O), welches dem Chloralalkoholat von Personne (3) entspricht. Die Reaction von Brom auf Alkohol nach Hardy verläuft gemäß der Gleichung: $3(C_2H_5O) + 8Br = C_2H_5Br + C_2HBr_3O, C_2H_5O + 4HBr + H_2O$. — Propylalkohol und Butylalkohol liefern ähnliche Producte, wenn sie mit Brom in beschriebener Weise behandelt werden. Das *Propylbromalpropylalkoholat* ($C_3H_7Br_3O$, C_3H_7O) ist eine schwach-

(1) Compt. rend. 70, 1514; Pharm. J. Trans. [3] 5, 166. — (2) Compt. rend. 70, 806. — (3) Jahresber. f. 1869, 504.

gelblich gefärbte Flüssigkeit, das *Butylbromalbutylalkoholat* ($C_4H_5Br_3O$, $C_4H_{10}O$) stellt eine nur in Kohlensäureatmosphäre destillirbare Flüssigkeit dar. Die entsprechende Verbindung aus Amylalkohol konnte nicht im reinen Zustande gewonnen werden.

A. Henninger (1) zieht aus Seinen Versuchen über die Einwirkung von *Ameisensäure* auf *Erythrit* (2) und *Glycol* (3) folgende Schlüsse. Der *Reduction eines mehrwerthigen Alkohols* geht die Bildung seines Formins voran; kann letztere nicht stattfinden, so tritt auch keine Reduction ein. Bei jeder Reduction verliert ein mehratomiger Alkohol zwei Atomicitäten: so liefert Glycol Aethylen, Glycerin Allylalkohol, Erythrit zuerst ein ungesättigtes Glycol $C_4H_6(OH)_2$, dann einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 .

P. Weselsky (4) hat Seine Untersuchungen über die Darstellung von *Jodsubstitutionsproducten* (5) fortgesetzt. Dieselben ergaben, daß nur die aromatischen Verbindungen durch Jod und Quecksilber jodirt werden können und auch diese nur zum Theil. Indifferent erwiesen sich: Benzol, Toluol, Anthracen, Naphtalin, Styrol, sowie deren Nitro-, Chlor- und Bromderivate; ferner die Azoverbindungen: Azobenzol und Azoxybenzol; die Aldehyde: Bittermandelöl und Zimmtaldehyd; das Propylphenylketon; das Hydrobenzamid; die Monocarbonsäuren: Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluylsäure, Anissäure, Hippursäure; die Dicarbonsäuren: Phtalsäure, Iso- und Terephtalsäure; die Trimellithsäure; das Trinitrophenol und Trinitroresorcin; der Campher, das Borneol, die Campher- und Camphoronsäure; endlich die Alkaloide: Morphin, Chinin, Cinchonin, Caffeïn, sowie das Kreatin und Kreatinin. — Dagegen waren oxydirbar die Phenole: Phenol, Kresol, Thymol, Resorcin, Brenzcatechin, Orcin; die Alkohole: Benzylalkohol, Zimmtalkohol; das Anethol; die niederen Nitroderivate des Phenols, Resorcins und Orcins;

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 242. — (2) Jahresber. f. 1878, 838 u. 834. — (3) Dieser Bericht, fette Säuren. — (4) Ann. Chem. 184, 99 u. 379; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 882. — (5) Jahresber. f. 1869, 429.

die niederen Chlorderivate des Phenols; die niederen Sulfoderivate des Phenols und Resorcins; das Salicylaldehyd; die zweiatomigen Säuren: Oxybenzoësäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, sowie deren Nitroderivate und Phloretinsäure; das Salicylamid und die Salicylaminsäure; die Terpene: Terpentinöl, Wachholderöl und Citronenöl. — Das allgemeine Verfahren, dessen sich Weselsky bei dieser Methode bediente, bestand darin, daß Er in die alkoholische Lösung der betreffenden Körper abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd eintrug. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Victor Meyer (1) hat Seine Untersuchungen über die *Nitroverbindungen der Fettreihe* (2) im Zusammenhange veröffentlicht.

Victor Meyer (3) theilt weitere Untersuchungen über die *Aethylnitrolsäure* (4) mit. Dieselbe ($C_2H_4N_2O_3$) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Nitroäthan, freilich nicht direct, sondern erst dann, wenn man zu der durch Absorption von salpetriger Säure grün gefärbten Lösung ein Alkali und darauf wieder eine Säure hinzufügt. *Aethylnitrols.* *Metallsalze* sind schön gefärbte Niederschläge, aber weder diese, noch die Alkaliverbindungen (5) lassen sich in reinem Zustande darstellen. Die Aethylnitrolsäure erleidet beim Aufbewahren dieselbe Zersetzung, welche sie beim Erhitzen (5) erleidet, nämlich in Essigsäure unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff und Untersalpetersäure. Gegen siedendes Wasser verhält sie sich ziemlich beständig, durch Kochen derselben mit wässrigen Alkalien wird Stickstoff entwickelt. Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser verwandelt die Aethylnitrolsäure in Essigsäure und Ammoniak, indem anfänglich salpetrige Säure entsteht (diese Reaction ist unter Abkühlung mittelst Eis vorzunehmen). Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Essigsäure und Stickoxydul. Aus diesen Reactionen er-

(1) Ann. Chem. Pharm. **171**, 1. — (2) Jahresber. f. 1873, 302; f. 1872, 237. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 425. — (4) Jahresber. f. 1873, 304. — (5) Ebendasselbst 305.

giebt sich mindestens, daß die Aethylnitrolsäure die Acetylgruppe enthält und einen Atomcomplex der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}$ darstellt.

Victor Meyer und J. Locher (1) haben, von der Ansicht des Ersteren ausgehend (siehe die vorhergehende Abhandlung), daß die Aethylnitrolsäure eine Acetylverbindung sei, die Untersuchungen über *Nitrolsäuren* weiter ausgedehnt und ihren Vermuthungen gemäß gefunden, daß nur die Nitroderivate primärer Alkoholradicale, welche die Gruppe $\text{CH}_2\text{-NO}_2$ enthalten, Nitrolsäuren zu liefern im Stande sind. Zur Untersuchung dieser Art wurden Normal- und Pseudonitropropan gezogen. Das Erstere verhält sich gegen Kali- und Kaliumnitrit wie Nitroäthan und liefert eine *Propylnitrolsäure*, welche man übrigens zweckmäßig aus Nitropropan durch Einleiten von salpetriger Säure, Hinzufügen von Kali und Versetzen mit Schwefelsäure darstellt. Die aus der Reactionsmasse mittelst Aether ausgezogene Säure wird durch Umkrystallisiren aus demselben Medium gereinigt. Dieselbe bildet schwach lichtgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, welche durch Zusatz von Alkalien sich intensiv roth färben und bei dem Erwärmen über den Schmelzpunkt (60°) sich stürmisch unter Entbindung rother Dämpfe zersetzen. Die Propylnitrolsäure schmeckt süß und beißend, mit Natriumamalgam und Wasser wird sie in Ammoniak, salpetrige Säure und wahrscheinlich auch Propionsäure gespalten, durch conc. Schwefelsäure in Stickoxydul und Propionsäure zerlegt. Schmilzt man dieselbe in eine Röhre ein und stellt sie beiseite, so beginnt nach 4 bis 5 Wochen sich eine spontane Umwandlung kund zu geben. Der geöffneten Röhre entströmen mit Heftigkeit rothe Dämpfe und die in derselben verbleibende Flüssigkeit besteht aus Propionsäure. Die Salze der neuen Substanz zersetzen sich analog denjenigen der *Aethylnitrolsäure* rasch unter Bildung von Nitriten. — Bei der Einwirkung einer alka-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 670, 786, 1137, 1506, 1510, 1618.

lischen Lösung von Pseudonitropropan auf Kaliumnitrit unter den früher (1) beschriebenen Bedingungen bildet sich ein von der Propylnitrolsäure völlig verschiedener Körper (*Propylpseudonitrol*). Derselbe besteht aus einem weissen sandigen Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien gänzlich und in kaltem Aether sehr wenig löslich ist. Von warmem Alkohol und Chloroform wird er mit tiefblauer Farbe aufgenommen, aus welchen Lösungen er sich indess beim Verdunsten wieder völlig ausscheidet. Wird die Lösung in Chloroform langsam verdunstet, so entstehen grosse farblose glasähnliche Krystalle vom monoklinen System und dem Axenverhältniss $a : b : c = 1.2911 : 1 : 0.6772$ (1). Der Körper schmilzt bei 76° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen sich unter lebhafter Gasentwicklung in ein hellgrünes, nicht mehr erstarrendes Oel verwandelt. Natriumamalgam wirkt auf das in Wasser vertheilte Pseudonitrol weder bei Gegenwart von Säure, noch wenn das Alkali vorherrscht ein, zersetzt dagegen die alkoholische Lösung desselben unter Entfärbung und Bildung von salpetrigs. Salz, sowie einer weissen flockigen Natronverbindung. Beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entbindet der neue Körper reichliche Mengen eines die Flamme verlöschenden Gases, kochendes Wasser zerlegt ihn nur zum Theil und mit wässerigen Alkalien erwärmt entwickelt er Stickstoff, unter Entstehung von salpetrigs. Salz. Seiner Bildungsweise zufolge kann die Constitution des Propylpseudonitrols durch die Formel $\text{CH}_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ausgedrückt werden.

— Um ihre Vermuthung experimentell zu bestätigen, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Nitroderivate der normalen Alkohole die Gruppe CH_2 derselben unter Verlust von Wasserstoff in C=N.OH übergehe, haben Victor Meyer und J. Locher *Dibromnitroäthan* gegen *Hydroxylamin* reagiren lassen. Letzteres wurde aus dem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1614.

schwefels. Salz durch Zersetzung mittelst Baryumhydroxyd bereitet, darauf in die wässrige Hydroxylaminlösung das reine, mit etwas Alkohol vermischte Dibromnitroäthan eingetragen, umgeschüttelt und nun die Mischung unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen. Nach zwölf Stunden wird etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Die durch Verdunsten des letzteren erhaltene, durch Hinstellen über Schwefelsäure von dem Bromnitroäthan befreite Säure ist mit der auf gewöhnliche Weise erhaltenen *Aethylnitrolsäure* identisch, und daher ergibt sich für die letztere als sehr wahrscheinliche Constitutionsformel $\text{CH}_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N-OH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$, ob-

wohl auch beispielsweise eine Formel $\text{CH}_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ sich mit der

Bildungsweise durch Hydroxylamin vertragen könnte. — Im Anschlusse an diese Untersuchungen studirten Victor Meyer und J. Locher (1) das Verhalten des secundären Nitrobutans gegen salpetrige Säure. Zur Bereitung des Nitrokörpers diente das secundäre Jodbutyl (aus Erythrit), welches mit salpetrigs. Silber zersetzt wurde (120 g Jodbutyl, 150 g salpetrigs. Silber, letzteres mit dem gleichen Gew. ausgeglühten Sandes vermischt). Bei der unter lebhafter Erwärmung verlaufenden Reaction entweicht normales Butylen und die zurückbleibende Masse besteht aus einem Gemenge von Nitrobutan und Butylnitrit, welche durch fractionirte Destillation nur unvollständig von einander getrennt werden können. Das nicht völlig reine *secundäre Nitrobutan* siedet um 140° und ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe wurde behufs Ueberführung in das Pseudonitrol mit Kalilauge und salpetrigs. Kalium wiederholt und so lange geschüttelt, als sich von dem Oele noch löste. Das aufschwimmende Oel (Butylnitrit) entfernt man und versetzt die alkoholische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedene blaue geschmolzene, beim Erkalten fast farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1506.

lose Masse wird zerrieben mit verdünnter Kalilauge, sodann mit Wasser ausgewaschen und ohne Mithülfe von Wärme getrocknet. Die so gewonnene Substanz ist *Butylpseudonitrol* ($C_4H_9N_2O_3$), dessen rationelle Zusammensetzung analog derjenigen des Propylpseudonitrols durch die Formel $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} \begin{smallmatrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{smallmatrix}$ ausgedrückt

werden kann. Dasselbe verhält sich bezüglich seiner Löslichkeit und der Eigenschaft, im festen Zustande weiß, im flüssigen dagegen immer blau zu erscheinen, genau wie Propylpseudonitrol und nur sein Schmelzpunkt = 58° ist von demjenigen des letzteren (76°) merklich verschieden. — Da die Bildung der Nitrolsäuren aus normalen, sowie der Pseudonitrole aus secundären Nitrokörpern durch auffällige Farbenercheinungen begleitet wird, so haben auf Grund desselben Victor Meyer und J. Locher Belegversuche mitgetheilt für die *Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole* der Reihe $C_nH_{2n+1}OH$ durch Farbenreactionen (1). Da die Entstehung der Nitrolsäuren durch die Anwesenheit der Gruppe CH_2-NO_2 , diejenige der Pseudonitrole durch die Gruppe $CH-NO_2$ bedingt wird, hiernach die tertiären Nitrokörper der Fettreihe aber weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole zu bilden im Stande sind, so können die drei Klassen der Alkohole leicht durch folgende Reactionen unterschieden werden. Man bringt in ein kleines Destillirkölbchen mit seitlich angeblasenem Rohr etwas trockenes Silbernitrit, welches mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt ist, fügt das Jodid des fraglichen Alkohols hinzu und destillirt nach eingetretener Reaction über freier Flamme ohne Kühler ab. Das in einem Reagensrohr aufgefangene Destillat wird nun mit Kaliumnitrit und Kalilauge geschüttelt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Tritt hierbei überhaupt keine Färbung der Masse ein, so ist dadurch die Anwesenheit eines tertiären Alkoholradicals bewiesen, eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1510.

Rothfärbung der Masse zeigt ein primäres, eine Blaufärbung ein secundäres Alkoholradical an. Die Reaction ist mit großer Schärfe bei Anwendung von 0,3 g bis 0,5 g der Alkoholjodide zu erkennen. — Um die *Constitution der Pseudonitrole* mit Sicherheit aufzuklären, untersuchten Victor Meyer und J. Locher (1) die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, sowie oxydirender Mittel auf das *Propylpseudonitrol*. Das erstere Verfahren liefert keine Resultate, indem durch Natriumamalgam die alkoholische Lösung des Propylpseudonitrols in salpetrigs. Natrium und schmierige Producte umgewandelt wird, hingegen wurden günstigere Resultate bei der Oxydation erhalten, wodurch das Propylpseudonitrol in *Dinitropropan* $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO}_2 \end{array} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$

übergeführt wird. Zu dem Ende übergießt man 2 Th. trockenes feingepulvertes Pseudonitrol mit 16 Th. Eisessig und trägt allmählich unter gelindem Erwärmen (so daß die Reactionstemperatur 76° nicht überschreitet) 4½ Th. Chromsäure ein. Nach vollendeter Einwirkung wird das Gemisch in Wasser gegossen, die Essigsäure durch wässriges Alkali abgestumpft und das Reactionsproduct entweder durch Ausziehen mittelst Aether oder durch Destillation in Wasserdampf gewonnen. Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge bei der Zersetzung des Propylpseudonitrols durch Erwärmen. Es bildet nach der Destillation mit Wasserdampf und über Chlorcalcium getrocknet blendend weiße Krystalle von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, dem Schmelzpunkte 53° und dem Siedepunkte 185·5°, bei welcher letzteren Temperatur es nicht zersetzt wird. Die Krystalle sublimiren unterhalb ihres Schmelzpunktes, sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und zerfließen in Alkohol, Aether und Eisessig. In Wasser sind sie sehr wenig, in wässrigen Alkalien nicht löslich. Ihrer Bildungsweise nach besitzen sie die obige Constitutionsformel, wodurch die rationelle Zusammen-

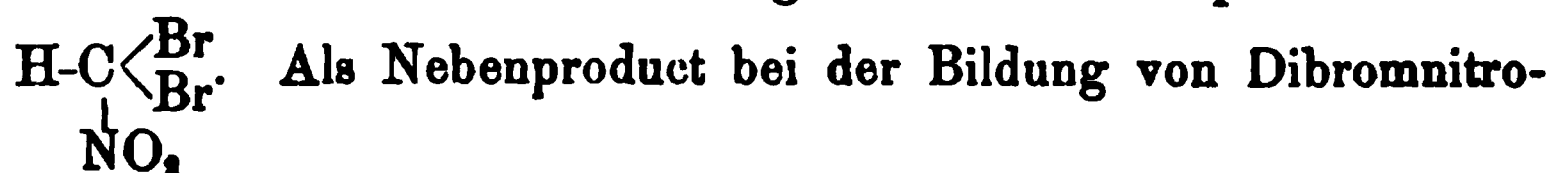
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1618.

setzung des Propylpseudonitrols = $\text{CH}_3\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$
 CH_3 gesichert er-
 scheint.

J. Tscherniak (1) untersuchte das Verhalten des *Nitromethans gegen Brom*. *Monobromnitromethan* entsteht aus trockenem Natriumnitromethan (Nitromethan mit alkoholischem Natron gefällt), wenn es in kleinen Portionen unter Umschütteln in die berechnete Menge Brom eingetragen wird. Die Reaction wird durch Hinzufügen kleiner Eisstückchen in die Masse gemässigt, das entstehende Oel abgehoben, durch Quecksilber vom überschüssigen Brom befreit und rectificirt. Es resultirt reines Monobromnitromethan als eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von heftigem Geruch und dem Siedepunkte 143 bis 144°. Sie ist löslich in Natronlauge unter starker Erwärmung, ebenfalls in Alkohol und Aether, dagegen nicht in Wasser, in welchem sie untersinkt. — *Dibromnitromethan* bildet sich auf folgende Weise: Man wägt äquivalente Mengen von Brom, Monobromnitromethan und Kalilauge gesondert ab und erkaltet alle drei Flüssigkeiten durch Hineinwerfen von Eis. Darauf wird rasch die zweite mit der dritten gemengt und nachdem unter fortwährendem Bewegen des Gefäßes Auflösung erfolgt ist, diese *sogleich* unter tüchtigem Schütteln in das vorbereitete Brom gegossen. (Die Lösung des Kaliumbromnitromethans zersetzt sich sehr rasch.) Aus dem Rohproduct entfernt man das beigemengte Brom durch ein wenig, aber nicht im Ueberschuß hinzugefügtes Quecksilber und unterwirft der fractionirten Destillation. Die zwischen 155 und 160° übergehenden Antheile geben mit Quecksilber geschüttelt, mit Wasserdampf destillirt und über Chlorcalcium getrocknet reines Dibromnitromethan. Dasselbe bildet ein farbloses, sehr stechend riechendes Oel, welches nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, ein hohes specifisches Gewicht zeigt und sich in wässerigem Natron unter be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 916.

deutender Erwärmung löst. Es verhält sich wie eine einbasische Säure und kann daher durch folgende Formel interpretirt werden



methan entsteht ein in Alkalien unlösliches Oel, welches seinem Verhalten nach Brompikrin (CBr_3NO_2) ist.

Monobromnitroäthan (1) wird nach J. Tscherniak (2) besser erhalten, wenn man nicht, wie sonst üblich, Brom zu Nitroäthan, sondern umgekehrt Nitroäthan in Brom tröpfelt. Unter beständigem Schütteln und Hineinwerfen von Eisstücken, um die Reaction zu mässigen, entsteht die fragliche Verbindung, welche schon nach zwei Rectificationen völlig rein vom Siedepunkte 146 bis 147° erhalten wird.

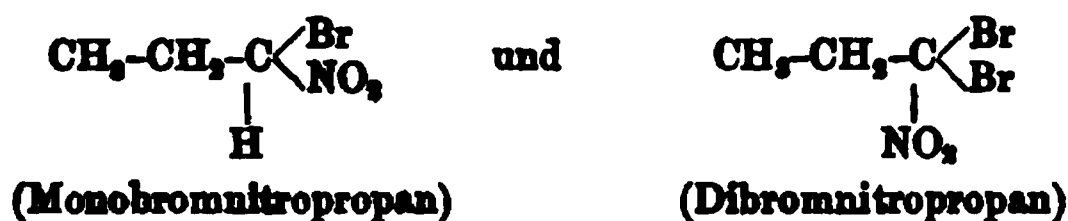
Victor Meyer und J. Tscherniak (3) stellten Untersuchungen an über die Substitution nitrirter Fettkörper. *Kalium-pseudonitropropan* wurde zu dem Ende aus Pseudonitropropan und wässriger starker Kalilauge bereitet und eine 1 Mol. entsprechende Menge Brom unter Abkühlung und fortwährendem Schütteln demselben hinzugefügt. Das am Boden des Gefäßes sich abscheidende Oel wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und einmal rectificirt. Es besteht aus reinem *Monobrompseudo-nitropropan*, einem schweren, stark lichtbrechenden Liquidum mit dem Siedepunkte 148 bis 150°. In Kalilauge ist es völlig unlöslich, wodurch seine Constitution (das Fehlen eines durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs ausdrückend) mittelst der folgenden Formel versinnlicht werden kann:

$$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \cdot - \text{CH}_3$$

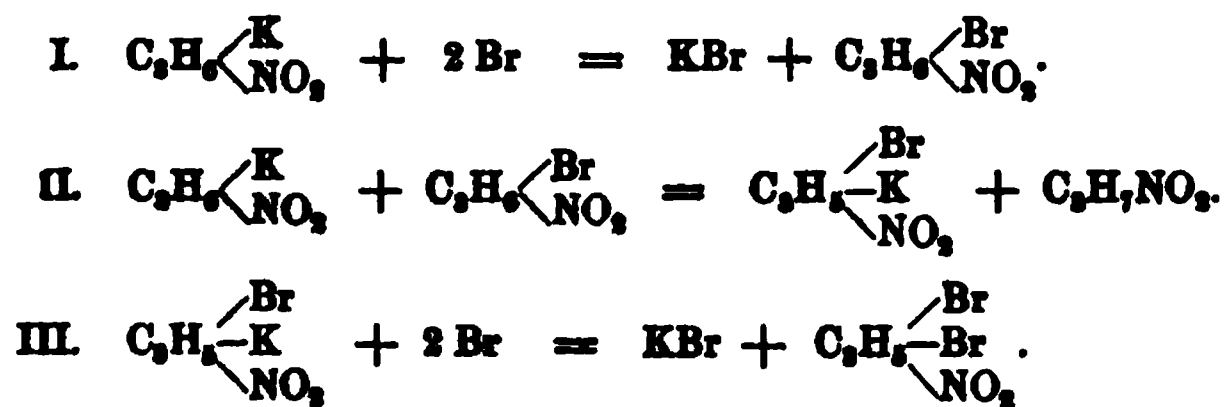
Ganz anders wie das Pseudonitropropan verhält sich das Normalnitropropan, wenn es in angegebener Weise mit Kali und Brom behandelt wird. Hier entsteht nicht ein einziges Monobromderivat, sondern ein Gemenge von Nitropropan, Mono-

(1) Jahresber. f. 1873, 302. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 916. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 712.

brom- und Dibromnitropropan, welche drei Körper durch fractionirte Destillation des Rohproductes von einander getrennt werden. Um das Dibromnitropropan von dem Monobromderivat völlig zu trennen, werden die oberhalb 175° siedenden Fractionen mit starker Kalilauge geschüttelt, von der letzteren getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt. Das so erhaltene *Dibromnitropropan* bildet ein farbloses, von 184 bis 186° siedendes, stechend riechendes Oel, welches in Kalilauge unlöslich ist. *Monobromnitropropan*, durch fortgesetzte Fractionirung des Rohproductes rein erhalten, ist ein äußerlich von der so eben beschriebenen Verbindung nicht zu unterscheidendes Oel von dem Siedepunkte 155 bis 160° und der Eigenschaft, in Kalilauge löslich zu sein. Die Formeln der zwei Verbindungen ergeben sich wie folgt :



wodurch es deutlich wird, daß die erstere, welche noch ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom enthält, ein mit sauren Eigenschaften behafteter, die zweite aber ein neutraler Körper ist. Die Bildung von Nitropropan, Monobrom- und Dibromnitropropan zu gleicher Zeit kann durch folgende Gleichungen interpretirt werden :



J. Champion (1) bespricht eine allgemeine Methode der *Ueberführung von Alkoholen in Salpetersäureäther*, welche eine Modification der früher (2) von Ihm angegebenen ist. Nach

(1) Compt. rend. 73, 1150. — (2) Jahresber. f. 1871, 373.

der neueren Methode läßt man auf die Aetherschwefelsäuren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken bei gewöhnlicher Temperatur. Für die verschiedenen Alkohole der Fettreihe hat man das Säuregemisch zu modificiren. Methyl- und Aethylalkohol reagiren am besten gegen ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure, die Alkohole der höheren Reihe gegen ein solches von 1 Salpetersäure und 3 Schwefelsäure.

A. Steiner (1) erhielt *Dibrommethan* (CH_2Br_2) neben Bromoform aus Brommethyl und Brom beim 3 bis 4 stündigen Erhitzen auf 250° . Das Reactionsproduct wird nach dem Waschen mit verdünntem Alkali getrocknet und fractionirt, wodurch das Bromoform von dem Dibrommethan getrennt wird. Letzteres ist eine Flüssigkeit, siedet zwischen 80 und 82° und hat das spec. Gew. 2.0844 bei 11.5° .

E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer (2) stellen den *Methyläther* nach folgender Vorschrift dar. Man erhitzt am Rückflusskühler 13 Th. Methylalkohol mit 20 Th. Schwefelsäure allmählich bis auf 140° . Das sich entwickelnde Gas wird durch Natronlauge gewaschen und zur Absorption in Schwefelsäure geleitet, die von dem Aether das 600 fache seines Volums absorbiert und damit eine Verbindung der Formel $\text{SO} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{OCH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ bildet. Diese, welche sich beim Aufbewahren nicht verändert, entbindet Methyläther, wenn man 1 Th. derselben in 1 Th. Wasser eintröpfeln läßt.

E. B. Shuttleworth (3) empfiehlt zur Reinigung des zersetzten *Chloroforms* von Chlor und Salzsäure das Schütteln mit einer Lösung von unterschwefligs. Natrium.

Chr. Rump (4) hat eine Abhandlung über das *Chloroform* veröffentlicht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 507. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 699; N. Rep. Pharm. 22, 305. — (3) Am. Chemist 4, 339. — (4) Arch. Pharm. [8], 5, 313 u. 323.

R. Rother (1) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung von *Jodoform*. 32 Th. Jod, 32 Th. kohlen. Kalium, 16 Th. (95 Proc.) Alkohol und 80 Th. Wasser werden bis zur Entfärbung erwärmt, die klare Flüssigkeit abgegossen, die abgeschiedenen Krystalle von Jodoform gesammelt und das davon ablaufende Filtrat mit 16 bis 24 Th. Chlorwasserstoff unter Hinzufügung von 2 bis 3 Th. saurem chroms. Kalium versetzt. Darauf wird mit kohlen. Kalium neutralisirt und überdies 32 Th. desselben eingetragen, zugleich mit 6 Th. Jod und 16 Th. Alkohol. Nach der Einwirkung im Wasserbade wird das Product wie oben behandelt, wodurch man eine neue Menge Jodoform erhält. Die Behandlung mit chroms. Kalium und Salzsäure hat den Zweck, das in Form von Jodkalium vorhandene Jod durch die Chlorentwicklung disponibel zu machen.

Victor Meyer (2) macht auf die Gefahr aufmerksam, welche man bei der Darstellung von *Nitroform* laufen kann, weil die Reaction von Trinitroacetonitril gegen Wasser unter Umständen mit einer heftigen Explosion verbunden ist.

G. Gustavson (3) ist es geglückt, den *Tetrajodkohlenstoff* CJ_4 durch Wechselwirkung von Jodaluminium gegen Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten. Das zur Verwendung kommende Jodaluminium wird auf die Weise dargestellt, daß man metallisches Aluminium (Blatt oder Draht) etwa mit $\frac{1}{100}$ der zur Umwandlung desselben in die fragliche Verbindung nöthigen Menge Jod in einer Retorte am Rückflusskühler zusammenbringt. Man leitet Kohlensäure in die Retorte und erhitzt, wobei die Reaction unter Lichtentwicklung eintritt und sich nun ohne äußere Erwärmung bis zum völligen vorsichtigen Eintragen des anzuwendenden Jodes vollzieht. Endlich wird noch bis zum Siedepunkte des Jodaluminiums erhitzt. Zur Darstellung des Tetrajodkohlenstoffs tröpfelt man in eine Lösung von 1 Th. Jodaluminium in 3 Th. Schwefelkohlenstoff, nachdem dieselbe

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 598. — (2) Deutch. ch. Ges. Ber. 1874, 1744 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. Pharm. 1872, 173; Petersb. Acad. Bull. 1872, 436; Compt. rend. 75, 1126.

auf 0° abgekühlt ist, den Chlorkohlenstoff, welcher vorher mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff vermischt war, wobei Luftzutritt zu vermeiden ist. ($3\text{CCl}_4 + 4\text{AlJ}_3 = 3\text{CJ}_4 + 4\text{AlCl}_3$.) Nach dem Abgießen der Flüssigkeit vom Chloraluminium wird dieselbe mit Wasser gewaschen und vom Schwefelkohlenstoff anfangs mittelst Destillation, sodann durch Ueberleiten von Kohlensäure über den Rückstand befreit. Den letzteren wäscht man mit saurem schwefligs. Natrium und Wasser und trocknet ihn an der Luft. Der so erhaltene dunkelrothe Jodkohlenstoff kann in einer Faraday'schen Röhre aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden, indem man die in dem einen Schenkel befindliche Lösung durch eine Kältemischung zum Krystallisiren bringt, die Mutterlauge in den anderen Schenkel gießt, den ersteren abschneidet und die Krystalle mittelst eines Kohlensäurestroms trocknet. Der Tetrajodkohlenstoff bildet dunkelrothe Octaëder vom spec. Gew. 4.32 bei 20°; durch Erwärmen wird er leicht in Kohle und Jod dissociirt und mit Chlor resp. Brom unter Wasser behandelt verwandelt er sich in den entsprechenden Chlor- resp. Bromkohlenstoff. Durch Kochen mit Wasser sowie mit schwacher Jodwasserstoffsäure liefert er Jodoform. Auch zersetzt er sich mit alkoholischem Kali leicht, mit Schwefelsäure und wässerigem Kali schwierig.

G. Bruylants erhielt aus dem Valeraldehyd mittelst Ueberführung in die Verbindung $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCl}_2$ (durch Phosphorpentachlorid) und Behandeln desselben mit Kaliumhydroxyd das *Isopropylacetylen* $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{>CH-C}\equiv\text{CH}$. Dasselbe ist nach den Mittheilungen von L. Henry (1) eine farblose, sehr leichte Flüssigkeit, welche gegen 35° siedet. Mit Brom giebt es ein Di- und Tetrabromür und vereinigt sich wie die Acetylene mit ammoniakalischer Kupfer- sowie Silberlösung. Dieses Isopropylacetylen ist isomer mit zwei anderen Körpern von der Formel

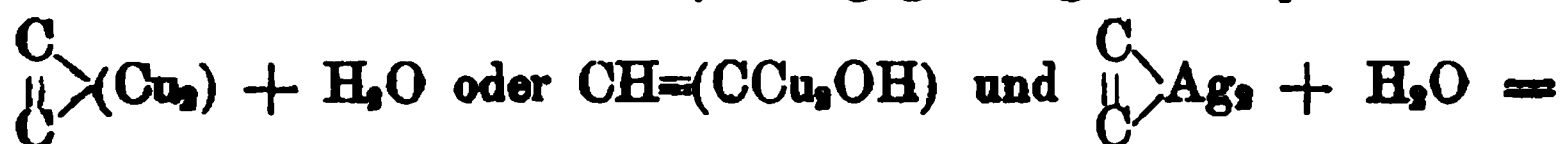
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 759.

C_3H_2 , von welchen der eine, das Valerylen, von Reboul (1) vielleicht durch die Formel $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C=C=CH_2$ ausgedrückt, der andere, von Friedel dargestellte, als normales Propylacetylen $CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ betrachtet werden kann.

Nach einer Notiz von P. und A. Thénard (2) kann das *Acetylen* unter dem Einflusse der Elektrizität im flüssigen sowohl als auch im festen Zustande gewonnen werden. Das *feste Acetylen* widersteht allen Lösungsmitteln, selbst der rauchenden Salpetersäure in der Kälte. Es hat ein glasartiges oder hornähnliches Ansehen.

Dumas (3) zeigte der französischen Academie eine Röhre, in welcher eine beträchtliche Menge festen Acetylens nach der Methode von Thénard bereitet sich vorfindet.

R. Blochmann (4) giebt für das *Acetylenkupfer* und das *Acetylsilber* auf Grund genauer Elementaranalysen und den Ansichten von Berthelot (5) entgegen folgende resp. Formeln:



$C_2H_2Cu_2O$ und $C_2H_2Ag_2O$. Nach Blochmann ist es zweckmäßig, das Acetylen in Gasgemischen mittelst der Kupferbestimmung des Acetylenkupfers zu ermitteln. — Berthelot (6) hält, entgegenstehend dieser Mittheilung, Seine früheren Formeln des Acetylenkupfers und Acetylsilbers aufrecht. Die von Blochmann analysirten Salze waren über Chlorcalcium getrocknet, während Berthelot die seinigen im Trockenapparat gänzlich wasserfrei gewann. Für die ersteren paßt daher die Formel $(C_2HAg_2)OH$ und $(C_2HCu_2)OH$, für die letzteren $(C_2HAg_2)_2O$ und $(C_2HCu_2)_2O$.

M. P. v. Wilde (7) bereitet *Acetylen* durch Ueberleiten von

(1) Jahresber. f. 1864, 505; f. 1865, 509. — (2) Compt. rend. 38, 219. — (3) Compt. rend. 38, 313. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 274; Ann. Chem. 173, 174. — (5) Jahresber. f. 1866, 511. — (6) Bull. soc. chim. [2] 33, 441. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 352 bis 357.

Aethylenchloriddämpfen über ein mit Natronkalk gefülltes rothglühendes Porcellanrohr. — Wird Acetylen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz zusammengebracht, so nehmen 2 Vol. des ersteren 4 Vol. Wasserstoff auf, um damit 2 Vol. *Aethylwasserstoff* (C_2H_6) zu bilden. — Aus Aethylen entsteht auf dieselbe Weise gleichfalls Aethylwasserstoff. — Bei der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes auf das Acetylen erhält man einen festen braunen amorphen Körper, welcher den gewöhnlichen Lösungsmitteln widersteht (siehe oben Thénard) und auf einem Platinblech erhitzt unter Zurücklassung einer sehr porösen Kohle verbrennt.

E. Bourgoïn (1) theilt mit, daß Er durch Einwirkung von Chlor auf *Acetylenperbromid* (2) ($C_2H_2Br_4$), sei es im diffusen, sei es im Sonnenlichte, einen Körper von der Zusammensetzung $C_2Cl_4Br_2$ erhalten habe. Am besten und raschesten operirt man im Sonnenlichte mit Hülfe von Flaschen, die mit Chlorgas gefüllt sind und Acetylenperbromid enthalten. Nach der Absorption des Chlors wird dasselbe wieder zugeleitet, so lange als keine Reaction mehr stattfindet. Die nun an den Wänden der Gefäße sich absetzenden Krystalle werden gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie sind die erwähnte Verbindung und stellen rechtwinkelige, fast geschmacklose Prismen dar von campherähnlichem Geruch, welche bei 100 bis 200° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Auf 185° in einem verschlossenen Rohr erhitzt verliert die Verbindung sämtliches Brom und es entsteht der Körper C_2Cl_4 .

E. Bourgoïn (3) hat eine Vergleichung der zwei Körper von der Formel $C_2H_2Br_4$, dem Acetylenperbromid und dem Dibromäthylenbromür mit einem dritten von Ihm erhaltenen, dem *Tetrabromäthylenhydrür* angestellt. Die beiden ersteren sind flüchtige Substanzen und werden als identisch betrachtet. Dagegen ist die letztere mit diesen isomer, welches die folgen-

(1) Compt. rend. 79, 1497. — (2) Berthelot, Jahresber. f. 1866, 509. — (3) Compt. rend. 79, 953; Bull. soc. chim. [2] 33, 444; Ann. chim. phys. [5] 3, 421.

den Untersuchungen bewahrheiten. Das Tetrabromäthylenhydrür wird durch Einwirkung von Brom auf wässrige Dibrombernsteinsäure bei 170° dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Aetheralkohol gewinnt man den neuen Körper in schönen langen Nadeln, welche bei 54·5° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 206° sich in Dampf verwandeln, sich ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen und unlöslich in Wasser sind. Das zur Vergleichung dienende Acetylenperbromid wurde aus Acetylen und Brom unter Wasser dargestellt. Das erhaltene Product zeigte die Eigenschaften des von Re b o u l beschriebenen Dibromäthylenbromürs, wodurch die Isomerie des Tetrabromäthylenhydrürs mit dem Acetylenperbromid dargethan ist.

L. H e n r y (1) hat constatirt, daß das *Chloral*, ähnlich wie es mit Alkoholen Verbindungen von der Formel $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{O}(\text{X}) \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

eingeht, so auch mit *Aethylenmonochlorhydrin* $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{. Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{. OH} \end{smallmatrix}$ sich ver-

einigt zu einem Körper von der Formel $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Derselbe ist eine dicke zähe Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und beim Erhitzen sich dissociirt. Mit Acetylchlorid liefert er ein Acetylderivat :

$\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{. CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ und mit Phosphorpentachlorid ein

Chlorür : $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\text{. CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$. Letzteres siedet ohne Zer-

setzung bei 235°, besitzt die Dichtigkeit 1·577 bei 8° und ist eine farblose klare Flüssigkeit von stechendem Camphergeruch und süßlichem Geschmack. In Wasser ist sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Mit *Milchsäureäthyläther* verbindet sich das Chloral ebenfalls und giebt dieses Product mit Phosphorpentachlorid behandelt einen Körper von der Formel

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 762.

$\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit von merkwürdigem Geruch, süßlichem Geschmack und dem spec. Gew. 1.42 bei 11°. Er ist nicht destillirbar und unlöslich in Wasser. — *Aethylenglycol* und Chloral vereinigen sich mit Heftigkeit und die entstehende Verbindung liefert mit Phosphorpentachlorid folgenden Körper : $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH-CCl}_3$. Derselbe ist eine nicht destillirbare zähe Flüssigkeit mit dem specifischen Gew. 1.73 bei 17°.

Nach L. Henry (1) reagirt Chloracetyl gegen Aethylenchlorhydrin ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$) bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Chloracetyl* ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cl}$), welches Verhalten sich zu einem Vorlesungsversuch eignet.

Eugen Demole (2) erhielt *Glycol* neben unverändertem Aethylenbromid und Essigäther, als Er gleiche Moleküle Aethylenbromid (195 g) und Kaliumacetat (102 g) mit 80 grädigem Alkohol (200 g) 16 bis 18 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzte. — Hierzu bemerkt A. Zeller (3), daß es ihm nicht gelungen sei, nach dieser Methode *Glycol* zu erhalten, daß im Gegentheil dadurch *Monoacetylglycol* erhalten werde. Zu dem letzteren Resultate gelangte auch Abbot (4), wonach in einer Berichtigung E. Demole (5) angiebt, daß nicht ein Alkohol von 80 Proc., sondern ein solcher von 90 Proc. bei der oben erwähnten Reaction anzuwenden sei.

A. Zeller und G. Hüfner (6) erhielten reinstes *Glycol* durch zehnstündiges Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Mol. kohlen. Kalium in Wasser gelöst und 1 Mol. Aethylenbromür. Das *Glycol* besaß den corrigirten Siedepunkt 194°.

Lorin (7) untersuchte die *Einwirkung von Oxalsäure auf*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 67. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 641; Bull. soc. chim. [2] 22, 498; Ann. Chem. 173, 117. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 268. — (4) Kolbe, Ebendaselbst 270. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1567. — (6) J. pr. Chem. [2] 10, 270. — (7) Bull. soc. chim. [2] 22, 104; Compt. rend. 73, 387.

Glycol. Die Reaction beginnt bei 80° unter Entbindung reiner Kohlensäure; zu gleicher Zeit destillirt Ameisensäure und das Destillat enthält successive 6·7 bis 56·7 Proc. der letzteren. Dasselbe wird mit dem Rückstande in der Retorte vereinigt und fractionirt. Die zwischen 172 und 175° siedenden Antheile bestehen aus reinem *Diameisensäureglycoläther* $(C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{OHCO} \\ \text{OHCO} \end{smallmatrix})$ und die bei 120 bis 172° siedenden Destillationsproducte enthalten vielleicht *Monoameisensäureglycoläther*. Dieselben Körper entstehen neben Glycol und wenig freier Ameisensäure, sowie Ameisensäureäthyläther, wenn man ameisens. Kalium auf ein Gemisch von Aethylenbromür und Alkohol bei 85° einwirken läßt. — Das Glycol verhält sich, nach Lorin, der Oxalsäure gegenüber dem Glycerin analog.

F. Baumstark (1) beobachtete die Bildung einer *Aethylidenverbindung*, als Er Aethylen in eine alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung leitete bei einer Temperatur von 60 bis 65° und zwar so lange, bis das Jod verschwunden war, sodann auf 70 bis 75° mit Unterbrechung der Zuführung von Aethylen erhitze und diesen Proceß mehrmals wiederholte. Durch Wasser wird ein Oel abgeschieden, welches man Anfangs mit diesem, später mit wässerigem Natron wäscht, darauf trocknet und rectificirt. Auf diese Weise gewonnen besteht die neue Verbindung aus einem Anfangs wasserklaren, später am Lichte sich gelb und endlich braun färbendem Oel von süßlich betäubendem, senföligem Geruch, welches in Wasser untersinkt und die empirische Formel C_4H_9JO besitzt. Beim Erhitzen auf 150° verändert ihn Kalilauge nicht, Natriumalkoholat verwandelt ihn jedoch bei derselben Temperatur unter Bildung von Jodnatrium in Acetal $(C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix})$, wodurch es wahrscheinlich wird, daß die rationelle Zusammensetzung der fraglichen Verbindung durch die Formel $CH_3-CH \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ ausgedrückt werden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1172.

kann. — Die Bildung derselben wurde auch bei der Einwirkung von Jodäthylen auf Alkohol von 70° Wärme beobachtet.

G. Gustavson (1) erhielt *Aethylidenjodür* ($\text{CH}_3\text{--CHJ}_2$), als Er Jodaluminium auf Aethylidenchlorür einwirken liefs. Man löst das erstere in Schwefelkohlenstoff und läfst das letztere tropfenweise in die auf 0° erkaltete Mischung einfließen. Der Proceß verläuft gemäß der Gleichung: $3 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{AlJ}_3 = 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 + 2 \text{AlCl}_3$. Vom Bodensatze getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt liefert das Reactionsproduct den neuen Körper, welcher eine zwischen 177 und 179° nicht ohne Zersetzung siedende bräunliche Flüssigkeit darstellt mit dem specifischen Gewicht 2.84. Sie löst sich nur schwierig in absolutem Alkohol und ist wahrscheinlich identisch mit der von Berthelot (2) aus Acetylen und Jodwasserstoff erhaltenen Verbindung. Mit einer schwachen alkoholischen Lösung von Kali auf dem Wasserbade erhitzt zersetzt sich der Körper in Alkohol und Vinyljodür ($\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$), welches letztere mit dem aus Aethylenjodür dargestellten identisch ist.

C. Friedel (3) kommt in Seiner Untersuchung über die *isomeren Bromjodäthylene* zu dem Resultat, daß ein drittes, von Lagermarck beschriebenes Bromjodäthylen (siehe unten) nicht existirt, sondern identisch ist mit dem früher von Reboul (4) aus Aethylenbromür und Jodwasserstoff erhaltenen Körper. Die Lagermarck'sche Substanz besitzt nur den Zustand größserer Reinheit im Vergleich zu derjenigen von Reboul.

H. Lagermarck (5) hält in einer neuen Abhandlung die Existenz eines dritten, von Ihm früher beschriebenen (6) *Bromjodäthylens* aufrecht. Dasselbe wird am vortheilhaftesten darge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 731; Bull. soc. chim. [2] 22, 13; Petersh. Acad. Bull. 12, 462; Ann. chim. phys. [5] 3, 397. — (2) Jahresber. f. 1867, 344. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 106; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 655 (Corresp.); Compt. rend. 72, 164. — (4) Jahresber. f. 1870, 439. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 907. — (6) Jahresber. f. 1873, 319.

stellt, indem man durch eine Lösung von Bromjod in Aethylenbromür bis zur Sättigung einen Strom von Aethylen leitet und zwar bei einer Temperatur von 20°. Das Bromjod wird zu diesem Zwecke nach folgender Methode bereitet. Man mischt Brom und Jod in äquivalenten Verhältnissen, erwärmt schwach bis zur völligen Auflösung des Jods und läßt erkalten, wodurch das Bromjod sich krystallinisch abscheidet. Das Rohproduct aus Bromjod und Aethylenbromür wird mit wässerigem Kali entfärbt, über Chlorcalcium getrocknet und werden die verunreinigenden Körper bis zu 147° abdestillirt. Der Kolbenrückstand erstarrt zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur. Die darin enthaltenen Krystalle werden abgepresst, mit wässerigem Kali unter Erwärmen wieder entfärbt, nach dem Krystallisiren abermals gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise erhaltenen Bromjodäthylenkrystalle liegt bei 25.5°; sie sind weiß, häufig groß, geben beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit, zersetzen sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, während sie im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung destilliren, und lösen sich nicht in Wasser, dagegen ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sowie sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, starker Essigsäure und kochendem Alkohol. Das specifische Gewicht der Verbindung bei 18° ist 2.705. Durch Bromdämpfe bei der Temperatur von 0° wird dieselbe in Bromjod und Aethylenbromür zerlegt. Löst man Bromjodäthylen in starkem Alkohol, fügt eine alkoholische Lösung von essigs. Kalium hinzu und läßt das Gemisch einige Zeit hindurch ruhig stehen, so hat eine Umsetzung in Bromkalium und Jodacetin (1) $(C_2H_5\overset{J}{\underset{O}{\text{<}}}.C_2H_5O)$ stattgefunden, welches letztere von dem ersteren mittelst Wasser getrennt wird. — Nach Lagermark wird das niedrig siedende Bromjodäthylen Rebooul's (2) viel leichter erhalten, wenn man nicht, gemäß dessen Vorschrift, eine wässerige Lösung von Jodwasser-

(1) Simpson, Jahresber. f. 1859, 486. — (2) Jahresber. f. 1870, 489.

stoff, sondern das wasserfreie Gas auf Bromvinyl einwirken läßt. Zu dem Zwecke schüttet man in ein starkes, an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr etwas Dreifach-Jodphosphor, legt darüber eine mit der zur Zersetzung desselben nöthigen Menge Wasser gefüllte Kugel und führt endlich ein Probirröhrchen ein, in welches man durch ein Trichterrohr eine für die beabsichtigte Reaction genügende Menge Bromvinyl (C_2H_3Br) bringt. Das starke Glasrohr wird am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen, zugeschmolzen und in eine Kältemischung gestellt, wodurch die mit Wasser gefüllte Kugel zerspringt. Die beim Herausnehmen des Rohres eingetretene Reaction läßt man bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden. Durch Kali entfärbt, getrocknet und einmal destillirt stellt der reine Körper eine schwach hellgelbe Flüssigkeit dar vom Siedepunkte 142 bis 143° und dem specifischen Gew. 2.452 bei 16°. Er ist nach Lagermarck eine Aethylidenverbindung; durch Einwirkung von Brom entsteht aus demselben gebromtes Bromäthyl, mit alkoholischem Kali wird Jodkalium und Bromvinyl (C_2H_3Br) gebildet. — Was das höher siedende Bromjodäthylen Re b o u l's (1) anlangt, so unterscheidet sich dasselbe von der festen Verbindung Lagermarck's hauptsächlich dadurch, daß es nicht krystallisirt beim Abkühlen auf -18° . — Den Einwürfen Friedel's (siehe oben) gegenüber constatirt Lagermarck, daß eine geringe Beimengung der hier besprochenen Verbindung Reboul's zu der Seinigen keineswegs die Krystallisationsfähigkeit der letzteren beeinträchtigt.

M. Simpson (2) erhielt durch Einleiten von Aethylen in eine Bromjodlösung einen Körper von der Zusammensetzung C_2H_4BrJ . Die Bromjodlösung wurde durch Eintragen von mehr als 1 Mol. feingepulverten Jodes in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermisches Mol. Brom dargestellt. Beim Eintragen wird tüchtig gerührt und kühlgehalten und die erhaltene schwarze

(1) Jahresber. f. 1870, 489. — (2) Chem. News **33**, 58; Lond. R. Soc. Proc. **33**, 51; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 130 (Corresp.); siehe auch den vorhergehenden Artikel.

Lösung durch Decantiren vom ungelösten Jod getrennt. Die neue Verbindung bildet lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 28° , dem specifischen Gewicht 2.516 bei 29° und dem Siedepunkte zwischen 162 und 167° . Am Lichte werden sie braun durch Ausscheidung von Jod. Sie sind isomer mit den von Pfaundler (1) und später von Reboul (2) erhaltenen Verbindungen. — In ähnlicher Weise wie das Bromjodäthylen wurde *Bromjodpropylen* (C_3H_5BrJ) erhalten, welches nicht ohne Zersetzung zwischen 160 und 168° siedet. Mit alkoholischem Kali behandelt zerlegt es sich in Bromkalium und Brompropylen (C_3H_5Br). — *Joddibromvinyl* ($C_2H_3Br_2J$) entsteht nach Simpson durch Eintragen von Bromvinyl in Bromjodlösung. Es ist eine farblose ölige, nicht ohne Zersetzung zwischen 170 und 180° siedende Flüssigkeit, von einem süßen scharfen Geschmack und dem specifischen Gew. 2.86 bei 29° . Mit feuchtem Silberoxyd erhitzt wird daraus Bromvinyl zurückgebildet.

Nach einer Untersuchung von Gagarin (3) und einer Bemerkung dazu von Butlerow (4) wird die Existenz des festen *Bromjodäthylens* von Lagermarck (5) und Simpson (5) als unter sich identisch bestätigt, dagegen die einheitliche Natur der höher siedenden Verbindung Reboul's (6) in Zweifel gezogen.

C. Bullock (7) giebt an, daß bei der Destillation von *Alkohol* über Aetzkalk nur eine geringe Menge völlig absoluten Alkohols erhalten werden kann. Die zuerst übergehenden Antheile sind wie die letzteren Portionen wasserhaltig. Die Destillate enthalten sämmtlich Kalk, welcher durch Destillation über Weinsäure entfernt werden kann.

J. L. Smith (8) bedient sich zur Gewinnung von *absolutem Alkohol* folgender Methode. In $1\frac{1}{2}$ l (94procent.) Alkohol werden 180 g gröblich gepulverten gebrannten Kalks geschüttet und

(1) Jahresber. f. 1865, 488. — (2) Jahresber. f. 1870, 489. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 733 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 734 und 1456 (Corresp.). — (5) Siehe oben. — (6) Jahresber. f. 1870, 489. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 4, 891. — (8) Am. Chemist 5, 120; Chem. News 20, 284.

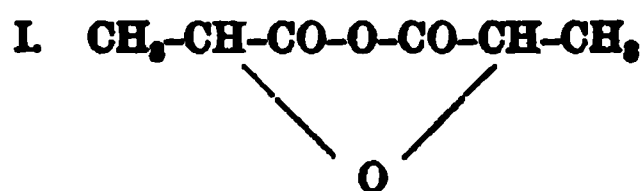
acht Tage beiseite gestellt. Durch einen Heber wird der nun 98procentig gewordene Alkohol abgezogen und am Rückflußkühler mit einer neuen Menge Kalk (120 g auf 1 l) $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang erwärmt und sodann destillirt.

E. Squibb (1) veröffentlicht eine Tabelle zur Bestimmung des *Alkoholgehalts* in käuflicher Waare, welche nebst der üblichen Zusammenstellung von specifischem Gewicht und Alkoholprocentem noch das Gewicht einer Gallone von käuflichem wässerigem Alkohol verschiedener Stärke aufgezeichnet enthält.

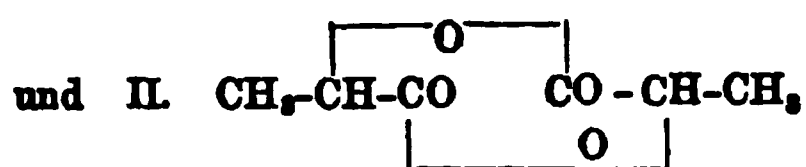
Nach E. Sell und M. Salzmann (2) bildet sich bei der *Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat*, wenn ein Ueberschuß des ersteren vermieden wird, Aethylbromid, Alkohol, Essigäther und Monobromessigsäureäther. Wird Brom im Ueberschusse angewendet, so entsteht als Hauptproduct *Dibromäthylenbromür* ($C_2H_2Br_4$) neben Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol und Monobromessigsäureäthyläther.

A. P. N. Franchimont (3) hat auf *Natriumäthylat* Phosphorpentachlorid einwirken lassen, ohne indess zu bestimmten Resultaten zu gelangen.

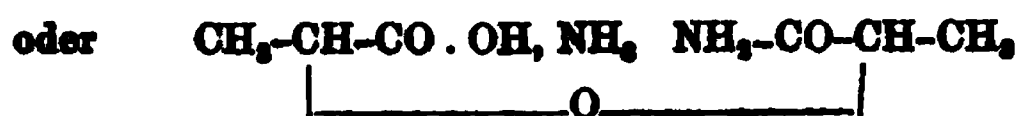
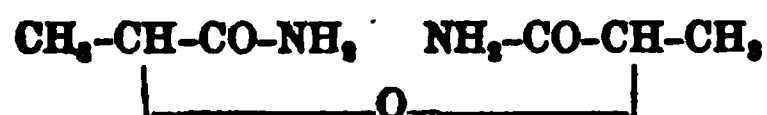
L. Henry (4) veröffentlicht einen Aufsatz über *Aetherderivate der Alkohole* resp. über die *Constitution des Lactids*. Seiner Dampfdichte zufolge besitzt dasselbe nicht die Formel $C_8H_4O_3$, wie bis jetzt allgemein angenommen wurde, sondern $C_8H_6O_4$. Wird es gelinde in einem trockenen Ammoniakstrom erwärmt, so bildet sich ein Lactamid, welches mit dem von Wislicenus (5) aus Milchsäure erhaltenen identisch ist und der Formel $CH_3-CH\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ CONH_2 \end{smallmatrix}$ entspricht. Von den zwei möglichen Structurformeln des Lactids



(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 548 und 566. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 496. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 215; siehe auch Jahresber. f. 1873, 315. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 753. — (5) Jahresber. f. 1865, 363.



ist daher die zweite als richtig anzunehmen, weil aus dem Körper I. durch Behandlung mit Ammoniak die Verbindungen :



hätten entstehen müssen. Somit wäre das Lactid der wahre *Milchsäurelactyläther*. Es schmilzt bei 121°. — *Milchsäureäther* entsteht nach Henry besser, als wie auf gewöhnliche Weise bereitet (1), durch Destillation von ätherschwefels. Kalium und milchs. Calcium.

A. W. Wright (2) berichtet, im Anschluß an die Untersuchung von Houzeau (3), über die *Oxydation von Alkohol und Aether durch Ozon*. Wenn 91·5 procentiger Alkohol auf 100° erwärmt wird, während zugleich ein langsamer Strom von Ozon (aus Sauerstoff durch electrische Schläge bereitet) die Flüssigkeit durchzieht, so kann ein Destillat erhalten werden, in welchem ein Titer von caustischem Kali 0·405 Proc. wasserfreie Essigsäure anzeigt. Wird Alkoholdampf zugleich mit Ozon durch eine auf 200 bis 250° erwärmte Röhre geleitet, so findet sich in den verdichteten Dämpfen nur 0·2025 Proc. Essigsäure. Leitet man endlich Ozon in eine große, nur wenig Alkohol enthaltende Flasche, welche man häufig schüttelt, so wird innerhalb zwölf Stunden eine Flüssigkeit gewonnen, die 0·79 Proc. Essigsäure enthält. Am kräftigsten geht die oxydierende Wirkung des Ozons vor sich, wenn man ein Gemisch von 5 Th. 98 procentigen Alkohols mit 95 Th. Wasser am Rückflusskühler kocht, während zugleich Ozon einströmt. Auf

(1) Jahresber. f. 1861, 373. — (2) Sill. Am. J. [3] 7, 184. — (3) Jahresber. f. 1873, 319 und 352.

diese Weise wurden 8.3 Proc. wasserfreie Essigsäure gewonnen. — Ähnliche Versuche, wie die vorhergehenden, stellte Wright mit Aether an. Der verwendete Sauerstoff wurde, ehe er in den Ozonisirapparat gelangte, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und sodann in den Aether eingeleitet. Jede Blase bewirkt eine heftige Reaction und es setzt sich allmählich eine Flüssigkeit zu Boden, die hauptsächlich aus Essigsäure und Oxalsäure neben etwas Ameisensäure, mehr Wasserstoffsuperoxyd und wahrscheinlich auch kleinen Mengen von Aldehyd besteht.

Von *ätherischen Auszügen* entfernt G. Vulpus (1) den Aether auf die Weise, daß Er den kürzeren Schenkel eines Hebers einen Centimeter hoch über die im Kolben befindliche Flüssigkeit befestigt und an dem längeren Schenkel einen Augenblick saugt. Der Aetherdampf fließt sodann durch den Heber fortwährend nach.

C. E. Groves (2) theilt Beobachtungen mit, nach welchen sich *Aethylchlorid* und *Methylchlorid* leicht und reichlich bildet, wenn man in 2 Th. der entsprechenden Alkohole 1 Th. geschmolzenes Chlorzink auflöst und am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, unter Einleitung von Salzsäure. Das entweichende Chlortür wird durch Wasser gewaschen. — *Amylchlorid* läßt sich in ähnlicher Weise erhalten.

A. Geuther (3) betrachtet das *Nitroäthan* (4) nach der Formel $\text{CH}_3\text{-CO-N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ und die *Aethylnitrolsäure* (5)

$\text{CH}_3\text{-CO-N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ zusammengesetzt.
 $\begin{smallmatrix} | \\ \text{N=O} \end{smallmatrix}$

Victor Meyer (6) stellt das *Dibromnitroäthan* (7) auf folgende Weise dar. Man vermischt *Nitroäthan* mit 2 Mol. Brom, schüttet auf das Gemisch etwas Wasser und fügt bis

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 522. — (2) Chem. Soc. J. [2] 11, 686; Ann. Chem. 174, 372. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1620. — (4) Jahresber. f. 1872, 287. — (5) Jahresber. f. 1878, 304 und dieser Bericht S. 307. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1818. — (7) Jahresber. f. 1878, 302.

zur Entfärbung unter Umrühren starke Kalilauge hinzu. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird mittelst eines Scheidetrichters gesammelt und zu der alkalischen Lösung, welche Nitroäthan und Monobromnitroäthan enthält, so lange Brom gegeben, bis Gelbfärbung eintritt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet. Dasselbe wird dem ersteren beigegeben, danach zuerst mit Kalilauge, hinterher mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Silvester Zuckschwerdt (1) unterwarf die von Frankland (2) entdeckte *Dinitroäthylsäure* (durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entstanden), welcher dieser

die Formel $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{--- NO} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ gegeben hatte, einer vergleichenden

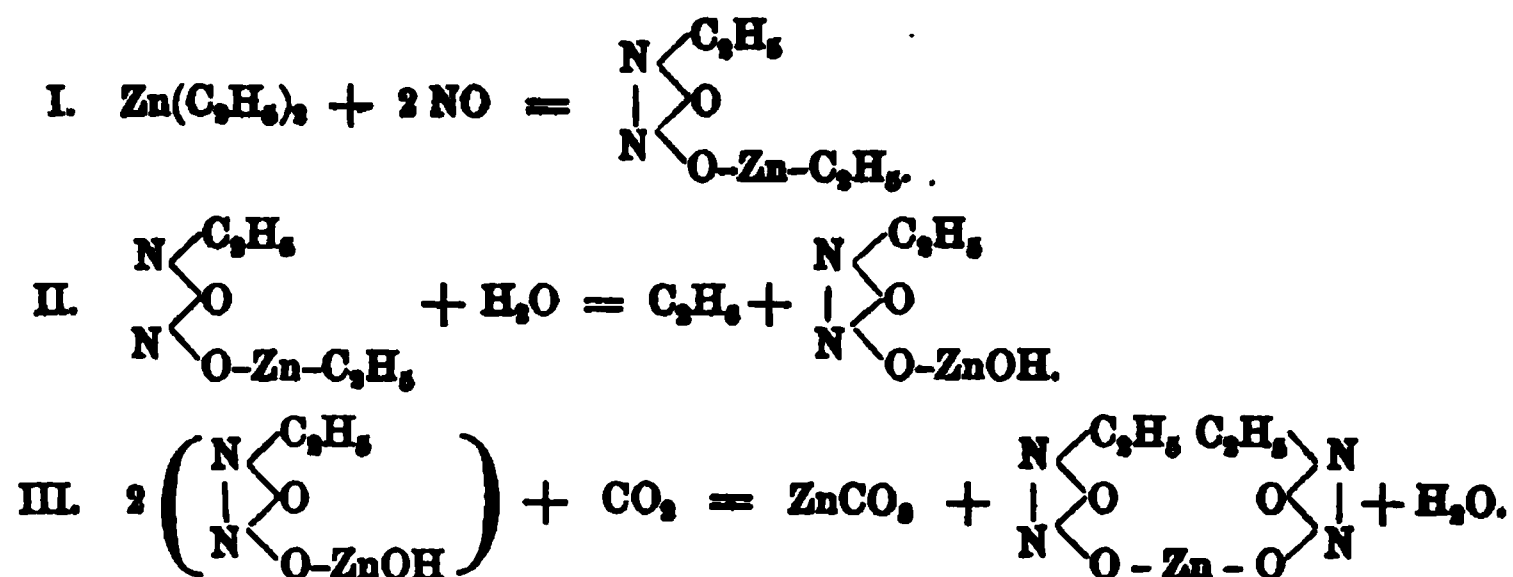
Untersuchung. Zu dem Zwecke diente das neutrale Zinksalz, welches im Wesentlichen nach der Frankland'schen Methode, doch ohne Druckapparat, auf die Weise bereitet war, daß man mit Aether vermisches Zinkäthyl in ein mit wasserfreiem Stickoxyd gefülltes Kölbchen einführte, das durch verschiedene Trockenapparate mit einem dasselbe Gas enthaltenden Gasometer in Verbindung stand. Der nach der Einwirkung aus einer weissen Krystallmasse bestehende Kolbeninhalt wurde allmählich durch Wasser zersetzt und nach beendiger Entbindung von Aethan die Lösung mit Kohlensäure völlig ausgefällt. Nach kurzem Sieden filtrirt man, verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup und trocknet über Schwefelsäure. Die so entstandenen

Krystalle haben die Zusammensetzung $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{--- O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} - \text{Zn} - \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \text{--- O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

und bilden große farblose, schön ausgebildete dicke prismatische Formen, dem rhombischen System angehörend. Der Proceß verläuft nach folgenden Gleichungen :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 291; Ann. Chem. 174, 802. —

(2) Jahresber. f. 1856, 554.



Das erhaltene Zinksalz wurde der Reduction mittelst Wasserstoff unterworfen, entweder durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser, oder mit einem Gemenge von Eisenpulver, Zinkpulver und wässerigem verdünntem Kali in einem geeigneten Apparat. Die sich entbindenden Gase und Dämpfe wurden durch Salzsäure absorbirt, von dem Ueberschusse an letzterer auf dem Wasserbade befreit und die trockenen Salze mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und wenig Aether ausgezogen. Der Rückstand bestand aus Salmiak und die Lösung enthielt Aethylamin. Es kann daher die beschriebene Einwirkung nach folgender Gleichung interpretirt werden :



und die Producte derselben beweisen, daß in der Dinitroäthylsäure der Alkoholrest mit dem Stickstoff in directer Bindung steht, sowie die Annehmbarkeit der oben dafür aufgestellten Formel.

F. Flawitzky (1) stellt den *Isopropylalkohol* aus seinem Jodid mittelst Wasser und Bleioxyd dar.

A. Cahours (2) erhielt *Propyloxalat* durch Destillation von wasserfreiem Propylalkohol mit trockener Oxalsäure, letztere entweder für sich oder zu $\frac{1}{3}$ mit Schwefelsäure gemischt. Mittelst Wasser wird das Destillat in zwei Schichten gesondert, von welchen die obere gewaschen, getrocknet und rectificirt den

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 1873, 33, 749.

neuen Körper giebt vom Siedepunkte zwischen 209 und 211°, dem specifischen Gewicht 1,018 bei 22° und einem aromatischen

Geruch. Seine Formel ist $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$. Mit Ammoniak bil-

det er leicht ein krystallinisches *Propyloxamid* $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right)$,

welches letztere mit Wasser sich unter Rückbildung von Propylalkohol und Oxalsäure zersetzt. — Aus dem Propyloxalat

entsteht das *Propylcarbonat* $\left(\text{CO} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array} \right)$ durch Einwirkung

von Natrium. Das Propylcarbonat siedet zwischen 156 und 160°, besitzt das specifische Gewicht 0,968 bei 22° und einen angenehmen Geruch. — Das *Propylsalicylat* entsteht aus Propylalkohol, Salicylsäure und concentrirter Schwefelsäure in den Verhältnissen 2 : 2 : 1. Gewaschen, getrocknet und rectificirt stellt die neue Verbindung eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch und dem specifischen Gew. 1,021 bei 21°. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 238 und 240°; sie ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß lös-

lich und besitzt die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$. Das Propyl-

salicylat liefert gut krystallisirende Chlor- und Bromsubstitutionsproducte. Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein Nitrosubstitutionsproduct, kochende Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Pikrinsäure, mit Ammoniak behandelt giebt es Salicylamid. — Mit Baryt destillirt wird das Propylsalicylat unter Bildung von kohlen. Baryum in *Propylphenat* verwandelt. Letzteres entsteht leichter aus Jodpropyl und einer alkoholischen Lösung von Phenolkalium beim Erhitzen in einer Röhre auf 100 bis 110°. Es siedet zwischen 190 und 191° und ist eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gew. 0,968 bei 20° und angenehmem Geruch. Mit Brom entsteht daraus ein in Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct. Von concentrirter Salpetersäure wird es heftig angegriffen. — Durch Einleiten von salpetriger Säure in Propylalkohol entsteht *Propylnitrit* ($\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$).

Dasselbe siedet zwischen 43 und 46°, hat das specifische Gew. 0.935 bei 21° und riecht angenehm. — Das Isomere des Propylnitrits, das *Nitropropan* (1) (C_3H_7, NO_2), bildet sich durch Einwirkung von salpetrigs. Silber auf Jodpropyl bei der Temperatur des kochenden Wasserbades im verschlossenen Rohr. Dasselbe siedet zwischen 125 und 128° und brennt mit gelblicher Flamme. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Propylamin über, alkoholisches Natron verwandelt es in *Nitropropannatrium* (C_3H_5Na, NO_2), welches in Blättern krystallisirt, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

E. Reboul (2) hat im Anschluß an Seine früheren Untersuchungen (3) die der Theorie nach möglichen *Chlorbrompropylene* (C_3H_5ClBr) vervollständigt, von denen das eine der Formel $CH_3Br-CHCl-CH_3$ unlängst von Friedel und Silva (4) erhalten wurde. Das zweite von der Formel $CH_3Br-CH_2-CH_2Cl$, das *Normalchlorbrompropylen*, entsteht aus Allylchlorür ($CH_2=CH-CH_2Cl$) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Dasselbe ist ein schweres Oel von angenehmem Geruch, dem Siedepunkte 140 bis 141° unter einem Druck von 746 mm, der Dichtigkeit 1.63 bei 8°, und ist in Wasser nicht löslich. Alkoholisches Kali zersetzt es unter Bildung von Aethylallyläther. Dasselbe Chlorbrompropylen bildet sich auch bei der Einwirkung von Normalpropylenbromür auf Quecksilberchlorid, wenn man dafür sorgt, daß die Reaction nicht bis zu Ende geführt wird. — Als Nebenproduct bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Allylchlorür bildet sich die Verbindung $CH_3-CHBr-CH_2Cl$, welche durch alkoholisches Kali in Brompropylen übergeführt wird und in nicht völlig reinem Zustande vom Siedepunkte 115 bis 125° sich darstellte. — Das *Chlorbrompropylen* der Formel $CH_3-CClBr-CH_3$ ist leicht durch Einwirkung in der Kälte von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Chlorpropylen der Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 1873, 76, 138. — (2) Compt. rend. 79, 1778. — (3) Jahresber. f. 1873, 321 und f. 1872, 318. — (4) Jahresber. f. 1872, 321.

$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$ (1) zu erhalten. Es bildet eine Flüssigkeit von der Dichtigkeit 1.474 bei 21° , und dem Siedepunkte 93 bis 95.5° unter einem Druck von 745 mm. Alkoholisches Kali zerlegt es in die Verbindung $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$. — Den Körper von der Constitution $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHClBr}$ erhält man durch die Reaction von gewöhnlichem Brompropylen ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$) gegen Chlorwasserstoff. Es siedet bei 110° , hat ein specifisches Gewicht von 1.6 bei 20° , verwandelt sich durch alkoholisches Kali in ein Chlorpropylen und bildet sich ebenfalls aus Bromwasserstoff und dem Chlorpropylen, welches aus dem Chlorbrompropylen von Friedel und Silva (s. o.) mittelst alkoholischem Kali gewonnen wird. Dieses Chlorpropylen ist ein Gemisch von der Verbindung $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$ zum größten Theil und einer kleinen Menge einer anderen unbekannten Verbindung derselben Zusammensetzung. Aus demselben entsteht, wenn es in der Kälte mit Bromwasserstoff behandelt wird, die Verbindung $\text{CH}_3-\text{CClBr}-\text{CH}_3$, erhitzt man aber danach dieses Product mit einer neuen Quantität Bromwasserstoff auf 100° in einem verschlossenen Gefäße, so erhält man den Körper $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHClBr}$. — Mit Natrium erhitzt liefern die Verbindungen $\text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ das gleiche gewöhnliche Propylen.

L. Henry (2) theilt Versuche mit, welche Er zur Aufklärung des von Markownikoff (3) beschriebenen *Propylenchlorhydrins* unternommen hat, dem der Letztere die Formel $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ beigelegt hatte. Zu dem Ende wurden 22 g Propylenchlorhydrin eingetragen bei kleinen Portionen in 100 g ziemlich concentrirter Salpetersäure, wodurch das erstere in einen Körper $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)\text{Cl}$ verwandelt wird, der sich in der Säure löst. Das Gemisch läßt man eine Nacht hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf es einen Tag lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Nachdem der Kolbeninhalt orangefarben geworden ist, welches das Ende der Oxy-

(1) Jahresber. f. 1859, 338. — (2) Compt. rend. 79, 1258 und 1208. —

(3) Jahresber. f. 1870, 449.

dation anzeigt, wird derselbe stark mit Wasser verdünnt und darauf mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterblieb eine Flüssigkeit, aus welcher durch mehrfache Rectification *Monochlorpropionsäure* gewonnen werden konnte. Letztere war identisch mit der von Buchanan (1) aus Milchsäure und Phosphorpentachlorid erhaltenen Substanz. Obgleich nur Markownikoff aus dem Propylenchlorhydrin mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine Substanz erhalten hatte, welche Er als Monochloraceton beschrieb und auf Grund dessen Er die obenstehende Formel für das fragliche Chlorhydrin aufstellte, so glaubt doch L. Henry, auf Seine Versuche gestützt, daß dieser Chemiker nicht Monochloraceton, sondern den Aldehyd der Monochlorpropionsäure in Händen gehabt habe. Demzufolge sei das Propylenchlorhydrin ein primärer Alkohol von folgender Constitution : $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$.

E. Reboul (2) erhielt *Normalpropylglycol* ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$), als er auf normales Propylenbromür ($\text{CH}_3\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$) essigs. Kalium entweder am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohr bei der Temperatur des kochenden Wassers einwirken

ließ und das gebildete *Propylendiacetat* $\left(\text{CH}_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \searrow \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right)$

mit Baryumhydroxyd verseifte. Der neue Körper siedet bei 216° (corr.) und stellt eine farblose sehr dicke Flüssigkeit vor von süßem Geschmack und dem spec. Gew. 1.053 bei 19° , welche mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist. Das Propylendiacetat bildet sich außer auf beschriebene Weise auch vortheilhafter aus Propylenbromür und essigs. Silber bei Gegenwart von Essigsäure und bei der Temperatur von 100° . Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1.070 bei 19° und dem corrigirten Siedepunkte zwischen 209 und 210° und löst sich in 8 bis 10 Volumen Wasser. —

(1) Jahresber. f. 1868, 517. — (2) Compt. rend. 70, 169.

Das *Propylendibenzoat* $\left(\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{-O-C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-O-C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right)$ wird wie das

entsprechende Acetat mittelst benzoës. Silber gewonnen unter Hinzufügung von wasserfreiem Aether. Im Vacuum über Schwefelsäure gestellt krystallisirt das vom Bromsilber und Aether befreite Reactionsproduct. Aus Aether umkrystallisirt stellt das Propylendibenzoat schöne blätterige Krystalle dar, welche bei 53° schmelzen. — In ähnlicher Weise, wie den letzteren Körper, erhält man das *Propylendivalerat* neben *Propylenmonovalerat*, welche in Wasser unlösliche Oele darstellen, einen unangenehmen Geruch besitzen und von denen das erstere bei 260° , das letztere bei 280° siedet. — Wird das Propylglycol mit trockener Salzsäure gesättigt, darauf bei 100° in einem verschlossenen Gefäße fünf bis sechs Stunden lang erhitzt, wieder mit Salzsäure gesättigt und abermals erhitzt, so bilden sich zwei Schichten. Die untere liefert nach der Rectification ein Propylenchlorür ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$), welches mit dem normalen früher von Reboul (1) erhaltenen identisch ist. Die andere Schicht giebt bei der fractionirten Destillation eine ölige Flüssigkeit, die bei 160° (corr.) siedet und das *Propylenchlorhydrin* ($\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$) darstellt. Dasselbe besitzt das spec. Gew. 1.132 bei 17° und löst sich in 2 Th. Wasser. — Ein Versuch, normales *Propylenoxyd* darzustellen, gelang nur schlecht. Im Falle nämlich das Propylenchlorhydrin mit Kaliumhydroxyd erhitzt wird, so bildet

sich Propylenoxyd $\left(\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \right)$, welches sich aber bei Ge-

genwart von etwas Wasser im nächsten Augenblicke polymerisirt. Man verwendet deshalb zweckmässig festes Kaliumhydroxyd und destillirt nach der Reaction in eine gut gekühlte Vorlage. Das Destillat wird über kohlen. Kalium getrocknet und stellt rectificirt eine bei 50° siedende, sehr bewegliche farblose Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1878, 821.

keit von penetrantem Geruch dar, welche in Wasser zu allen Verhältnissen löslich ist.

Nach R. Godeffroy (1) ist das ziemlich concentrirte *Glycerin* mit blauer Flamme brennbar, wenn es auf 150° erhitzt wird. Diese Eigenschaft erlaubt, das Glycerin mittelst Docht zu verbrennen, wobei sich nicht der geringste Geruch kundgibt und kein Rückstand hinterbleibt.

A. Oppenheim und M. Salzmann (2) geben den *corrigirten Siedepunkt des Glycerins* bei 756.55 mm Druck zu 290.08° an.

Victor v. Lang (3) hat *Krystalle von Glycerin* gemessen, welche ihm aus der Fabrik von K. Sarg übergeben worden waren. Dieselben sind sehr zerfließlich, dem rhombischen System zugehörig und hemiëdrisch. Das Verhältniß der Achsen $a : b : c$ ist gleich $1 : 0.70 : 0.66$. Die Bestimmung der Winkel erfolgte durch das Anlegegoniometer.

Fr. Nitsche (4) bringt eine Abhandlung über *Glycerin*.

Nach P. Carles (5) verbindet sich das Glycerin in ähnlicher Weise wie der Zucker mit Kalk, wenn es mit dem letzteren geschüttelt wird. Die entstehende Verbindung von *Glycerinkalk* löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Glycerin und giebt vielleicht ein gutes Substitut für Zuckerkalk, sowie in pharmaceutischer Hinsicht für Kalkliniment.

Victor v. Zotta (6) hat Seine Untersuchungen über die von Ihm und Linnemann (7) als *Glycerinäther* $C_3H_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-C_3H_5$

bezeichnete Substanz fortgesetzt. Dieselbe entsteht neben Phenol bei der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin. Man destillirt aus einer geräumigen Retorte 300 Th. Glycerin, das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1566; Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 641. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1622. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 814; Pogg. Ann. 153, 637. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 222. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 4, 550. — (6) Ann. Chem. 174, 87. — (7) Jahresber. f. 1871, 400.

vorher auf 190° Grad erhitzt worden war, mit 45 Th. Chlorcalcium, bis der Retorteninhalt dickflüssig wird und überzu-
steigen beginnt. Das Destillat wird zur Entfernung der flüch-
tigen Antheile vorsichtig über freiem Feuer erwärmt, der Rück-
stand mit Aether ausgezogen und der Auszug verdunstet. Durch
fractionirte Destillation gewinnt man eine zwischen 160 und 210°
siedende Flüssigkeit, welche mit einer concentrirten Aetzkali-
lösung zur Entfernung des Phenols ausgeschüttelt ein obenauf
schwimmendes Oel hinterläßt, das über Pottasche getrocknet
werden kann. Die Aetzkalilösung giebt an Aether noch von
demselben Oel ab, welches nach dem Abdunsten des Aethers
mit dem ersteren vereinigt und rectificirt wird, wodurch man
den unreinen, zwischen 168 und 175° siedenden Glycerinäther
erhält. Derselbe läßt sich durch die gleichen Manipulationen
auch aus den zwischen 150° und 280° siedenden Fractionen des
Rohproductes erhalten und ist nach einigen Rectificationen rein.
Er bildet dann eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur fast
geruchlose Flüssigkeit von ölicher Consistenz, die mit Aether, Al-
kohol und Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist, den Siede-
punkt 171 bis 173° und das spec. Gew. 1.16 besitzt. Der Gly-
cerinäther verwandelt sich leicht mit Wasser im zugeschmol-
zenen Rohr auf 100° erhitzt in Glycerin, und steigert man die
Temperatur auf 140°, so entsteht außerdem eine braungefärbte
Substanz. Mit Brom behandelt liefert er *Dibromhydrin* ($C_3H_5Br_2OH$),
durch Natriumamalgam wird er nicht angegriffen. Erhitzt man
den Aether mit zweifach-chroms. Kalium und Schwefelsäure, so
läßt sich im Destillat Ameisensäure und Acetaldehyd, ersteres
durch das Bleisalz, letzteres durch die reducirende Eigenschaft
sowie die Umwandlung in Essigsäure mittelst Silberoxyd nach-
weisen.

L. H e n r y (1) erhielt *Glycerinmonochlorhydrin* ($C_3H_5(OH)_2Cl$)
vom Siedepunkte 230 bis 235° und dem spec. Gew. 1.4 bei 13°,
als Er Allylalkohol mit unterchloriger Säure zusammenbrachte. —

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 409.

Monochlorhydrinäthyläther ($C_2H_5(OC_2H_5)OHCl$) entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylallyläther. Der reine Körper siedet bei 183° und ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch und scharfem Geschmack. Bei 11° besitzt er die Dichtigkeit 1.117; er löst sich etwas in Wasser. Der Körper verhält sich gegen Phosphorpenta-chlorid und -bromid, sowie Chloracetyl und Salpetersäure wie ein Alkohol, indem er damit die Verbindungen: $C_2H_5(OC_2H_5)Cl_2$, $C_2H_5(OC_2H_5)BrCl$, $C_2H_5(OC_2H_5)(OC_2H_5O)Cl$ und $C_2H_5(OC_2H_5)(ONO_2)Cl$ bildet. Alkalien verwandeln ihn in *Aethylglycid* ($C_2H_5(OC_2H_5)O$), welches dem Epichlorhydrin (C_2H_5ClO) entspricht und dessen äusseren Eigenschaften besitzt. — *Glycerinmonochloracetin* ($C_3H_5(O \cdot C_2H_5O)(OH)Cl$) bildet sich aus essigs. Allyl mit unterchloriger Säure. Es ist eine farblose dicke Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und bitterem Geschmack. Seine Dichtigkeit beträgt 1.27 bei 9° . Er siedet bei 230° . — *Glycerinchlorbromhydrin* ($C_3H_5Br(OH)Cl$) wird aus Allylbromür und unterchloriger Säure erhalten. Es ist eine farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.764 bei 9° und siedet bei 197° ohne Zersetzung. — Durch Vereinigung von Allylchlorür mit unterchloriger Säure entsteht ein *Glycerindichlorhydrin*, welches den Siedepunkt 179 bis 180° und das spec. Gew. 1.369 bei 9° besitzt (1). Es löst sich einigermaßen in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von dem direct dargestellten Dichlorhydrin unterscheidet es sich dadurch, daß es beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade (1 Th. Hydrin, 3 Th. Salpetersäure) in *Dichlorpropionsäure* ($CH_2Cl-CHCl-COOH$) übergeführt wird, während das gewöhnliche Dichlorhydrin durch dasselbe Mittel in Dichloraceton übergeht (2). Die Dichlorpropionsäure wird aus dem Rohproduct mit Aether ausgezogen. Sie bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 50° und Siedepunkte 210° unter 762 mm Druck, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. —

(1) v. Geyerfelt, Jahresber. f. 1870, 827. — (2) Jahresber. f. 1878, 324.

der Bildung von Dichlorpropionsäure aus
Henry entsteht in der Kälte der *Sal-
nätter* von der Formel $C_3H_5Cl_2(O \cdot NO_2)$.
0° und ist eine farblose Flüssigkeit von
atischem Geruch und süßem Geschmack
3 bei 7°. Die Constitution des Glycerin-
nry wird nach Obigem daher durch die
 H_2OH dargestellt und ist identisch mit
r von Tollens (1).

2) kommt in Seinen Untersuchungen über
alkohols gegen nascirenden Wasserstoff zu
Tollens (3) entgegenstehenden Resultat,
urch in normalen *Propylalkohol* verwandelt
action verwendete Allylalkohol war durch
welches durch Hinzufügung von Brom
ung des Allylalkohols bereitet, mit Wasser
vielleicht mit dem fraglichen Körper iso-
romide gewaschen und mittelst Zink zer-
wiedergebilde Alkohol wird über Zink
ilens. Kalium getrocknet und rectificirt.
n mit Hülfe einer Chromsäuremischung
chroms. Kalium, 700 Wasser und 86 con-
) ergab noch einen Gehalt von 1·6 Proc.
r als Propionsäure nachgewiesen wurde;
gereinigte Allylalkohol in 4 Th. Wasser
der Temperatur des kochenden Wassers
ter Schwefelsäure behandelt worden war,
Proc. normalen Propylalkohol, welcher
gemisch (7·5 Alkohol, 40 saures chroms.
te Schwefelsäure, 700 Wasser) zu Pro-
de. Von der Ameisensäure trennt man
Behandeln mit Silberoxyd, verwandelt in

propions.Natrium und bestimmt endlich die Propionäure durch Glühen ihres Silbersalzes. Ein ähnliches Resultat erhielt L i n n e m a n n, als er eine W o u l f f'sche Flasche mit granulirtem Zink anfüllte, den gereinigten Allylkohol hinzugoss und nun durch allmähliches Eintragen von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bei *gewöhnlicher* Temperatur (12 bis 15°) 25 Stunden hindurch einen schwachen, aber constanten Wasserstoffstrom erzielte. Auf diese Weise hatten sich 34 Proc. Allylkohol in normalen Propylalkohol umgesetzt. Viel schwieriger ist es, durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung (Natriumamalgam und Wasser) diese Umsetzung des Allylkohols zu erzielen, doch scheint es, daß dieselbe wirklich auf diese Weise stattfinden könne.

B. A r o n h e i m (1) macht Mittheilung über das Vorkommen von *Allylkohol* (2) unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes und zwar in denjenigen, welche, nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, ein spec. Gew. von 76 bis 78° Tralles zeigen. Dieselben werden wiederholt über Aetzkalk rectificirt und liefern sodann einen Allylkohol, welchem nur noch wenig sehr schwer zu entfernendes Wasser anhängt. — Fast zu gleicher Zeit haben auch M. G r o d z k i und G. K r ä m e r (3) das constante Vorkommen von Allylkohol im rohen Holzgeist dargethan, welcher aus den zwischen 80 und 100° siedenden Antheilen des letzteren mittelst Jod und Phosphor abgeschieden wird. Die Menge des Allylkohols beträgt etwa 0.2 Proc. Dieselben Forscher prüften auch die von K r e l l (4) beschriebene Methode zur Bestimmung der einzelnen Componenten im Holzgeist, wobei sich ihre Zuverlässigkeit herausstellte. Letztere wird noch dadurch erhöht, daß man zur Darstellung des reinen Methylalkohols aus dem Rohproduct durch das Jodid nicht Jodphosphor allein, sondern noch eine Beigabe von Jod in Jodwasserstoff (1 Th. Jod und 1 Th. Jodwasserstoff von 1.7 spec. Gew.) verwendet. Dabei ist zu beachten, daß ein acetonhaltiger Al-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1381. — (2) T o l l e n s, Jahresber. f. 1870, 453. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1492. — (4) Jahresber. f. 1878, 951.

kohol höhere Zahlen giebt, als dem wahren Gehalt an reinem Methylalkohol entspricht und zwar um so höher, je reicher der Holzgeist an diesen Körpern ist. Das Jodmethyl hält etwas Aceton nach dem Schütteln mit Wasser zurück.

L. Henry (1) studirte das Verhalten der *Allylverbindungen gegen unterbromige Säure*. Wird Chlorallyl mit der letzteren zusammengebracht, so entsteht ein *Chlorbromhydrin* ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{OH}$), welches mit dem oben (S. 340) beschriebenen Körper aus Bromallyl und unterchloriger Säure äußerlich identisch ist. Es siedet bei 197° (nicht corr.) und hat bei 11° das spec. Gew. 1.759. Mit Salpetersäure behandelt wird dasselbe zuerst in ein *Salpetersäure-Chlorbromhydrin* [$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{ClBr}(\text{O} \cdot \text{NO}_2)$] und darauf in eine *Chlorbrompropionsäure* ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{COOH}$) übergeführt, welche letztere bei 37° schmilzt und bei 215° siedet. Das in Rede stehende Chlorbromhydrin ist isomer mit dem von Reboul (2) aus Epichlorhydrin und Bromwasserstoff dargestellten Körper, welcher als ein secundärer Alkohol der Constitution $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Br}$ betrachtet werden muß.

E. Brackebusch (3) will *Nitropropylen* ($\text{C}_3\text{H}_5, \text{NO}_2$) aus Bromallyl und salpetrigs. Silber erhalten haben neben *Allylnitrit*, das erstere von dem Siedepunkte 96° , das letztere 85° . Aus jenem wurde das Natrium- und das Kaliumderivat dargestellt, sowie *Allylamin* mittelst Eisen und Essigsäure. — Diesen Mittheilungen entgegen berichtet Rob. Schiff (4), daß es Ihm nach der Methode Brackebusch nicht gelungen sei, Nitropropylen darzustellen, sondern daß die äußerst stürmische Reaction zwischen Silbernitrit und Bromallyl meistens gasförmige Producte liefere, während im Kolbenrückstande nur eine geringe Menge stickstoffhaltiger Körper nachzuweisen sei.

L. Henry (5) hat, ausgehend von der Betrachtung, daß das Radical *Propargyl* (C_3H_3) fünfwerthig sei und in seinen nichtgesättigten Verbindungen mit einem oder drei einwerthigen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 757. — (2) Jahresber. f. 1860, 458. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 225. — (4) Ebendasselbst 1141. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 761.

Elementen verbunden vorkommen könne, die Bromüre C_3H_3Br , $C_3H_3Br_3$, $C_3H_3Br_5$ dargestellt. Das erstere von diesen, das *Propargylmonobromür* ($CH_2Br-C\equiv CH$) entsteht durch Einwirkung von Phosphortribromid (PBr_3) auf Propargylalkohol. Es ist eine farblose, zwischen 88 und 90° siedende Flüssigkeit, welche bei 11° die Dichtigkeit 1.59 besitzt. — *Propargyltribromür* ($CH_2Br-CBr=CHBr$) wird durch Addition von Brom zu dem vorhergehenden Körper gewonnen. Es ist ein farbloses, nicht lösliches Liquidum mit dem spec. Gew. 2.53 bei 10°. — *Propargylpentabromür* ($CH_2Br-CBr_2-CHBr_2$) wird wie der vorhergehende Körper aus diesem gewonnen. Es ist eine zähe, nicht destillirbare Flüssigkeit und besitzt das spec. Gew. 3.01 bei 10°. Das Tribromür ist verschieden von dem Liebermann'schen Körper derselben empirischen Zusammensetzung, welchem letzteren aber seiner Darstellung gemäß (aus Allylsilber und Brom) die folgende Constitution zukommen muß: $CH_3-CBr=CHBr$.

N. Grabowsky und Alexander Saytzeff (1) berichten über *Schwefelderivate der primären Butylalkohole*. *Normales Butylmercaptan* ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH$) wurde durch Wechselersetzung von normalem Butyljodür und einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in der Wärme am Rückflusskühler erhalten. Zu dem Destillat fügt man Wasser, sammelt das obenauf schwimmende Oel und rectificirt bis zum Siedepunkte 97 bis 98°. Das so dargestellte Butylmercaptan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und dem angegebenen Siedepunkt. Es ist unlöslich in Wasser, auf welchem es schwimmt, mit Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse mischbar. Natrium wird davon unter Wasserstoffentwicklung gelöst, Salpetersäure oxydirt es in heftiger Reaction zu einer Sulfosäure von der Formel $C_4H_9SO_3OH$, dessen Baryumsalz in ziemlich grossen blattartigen Krystallen anschießt und die Zusammensetzung $\begin{matrix} C_4H_9SO_3O \\ C_4H_9SO_3O \end{matrix} Ba + H_2O$ besitzt. Die

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 251.

Das Molekül Wasser schon zum Theil im *Butylsulfid* $[(C_4H_9)_2S]$ wird in gleicher Weise Mercaptan aus Einfach-Schwefel-Butyljodür erhalten. Dasselbe siedet bei 100°, leicht in Alkohol und Aether löslich. Gew. 0.8523 bei 0°. — Der als *Gährungs-Butyljodür* früher von Saytzeff (1) beschriebene Körper wurde von Grabowsky und Saytzeff aus Gährungsbutyljodür und Einfach-Schwefel nach der oben beschriebenen Methode dargestellt bei 172 bis 173°. Von conc. Salpetersäure angegriffen. Nach dem Erwärmen auf 100° verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Aether. Das ätherische Gemisch mit einer verdünnten Lösung von Natrium geschüttelt, von der letzteren befreit. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung. Die Krystalle reinigt man durch Hinstellen über ein Wasserbad, Abmelzen der trockenen Masse, Abtropfenlassen, wiedererhaltenen Krystalle mit Wasser, Abwaschen, Abtrocknen, abermaliges Abkühlen, Auspressen und Abtropfenlassen. Das auf diese Weise erhaltene Product besteht aus *Butylsulfoxyd* $(C_4H_9)_2SO$ in nadelförmigen Krystallen, welche bei 41° erstarrten. In Wasser ist es fast nicht, in Aether sehr leicht löslich.

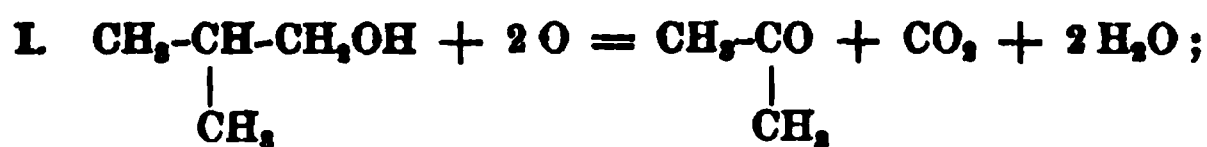
2) hat, um den Aussprüchen Barbagani entgegen, die *Oxydation des Isobutylalkohols* vorgenommen. Die käufliche Waare der Fabrik siedete innerhalb 106 bis 109° und wurde mit 90.5° siedenden Isobutylbromids. Nach 19.3 Kilo Alkohol durch eine Chromsäure-Säule destillirt. Das Destillat zum größten Theil aus Isobutter-

1) 528. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 252. —
A.

säure, die mittelst des Kalksalzes abgeschieden, Essigsäure, die aus der von der Zersetzung des letzteren durch Salzsäure herührenden Chlorcalciumlösung durch Alkohol in Essigäther übergeführt wurde, unverändertem Isobutylalkohol und einer gewissen Menge aldehydartiger, bis 70° siedender Körper, welche den Vorlauf der Destillation ausmachten. Ausserdem wurde bei dem Proceß Kohlensäure entbunden. Um zu prüfen, ob der Vorlauf, welcher nach mehrmaligem Rectificiren von der Kahlbaum'schen Fabrik bisher als Isobutylaldehyd in den Handel gebracht worden war, den Beobachtungen Barbaglia's gemäß Aceton enthalte, wurde derselbe mit Chlor behandelt, wodurch eine bedeutende Gewichtszunahme eintrat, das Rohproduct darauf mit kohlens. Calcium neutralisirt und destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einer wässerigen und einer öligen, während im Kolben eine dickliche Flüssigkeit zurückblieb. Letztere trennte sich leicht von dem gleichzeitig vorhandenen Chlorcalcium, zersetzte sich aber bei der Destillation vollständig. Das erwähnte Oel siedete von 90 bis 180° und die wässerige Flüssigkeit lieferte nach dem vorsichtigen Verdampfen schöne vierseitige tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 44° und der Zusammensetzung $C_3H_7Cl_3O_3$. Als dieselben im geschmolzenen Zustande mit trockener Salzsäure behandelt wurden, spalteten sie Wasser ab und verwandelten sich in ein Oel, das den Siedepunkt 170 bis 172° besaß und sich bei der Analyse als *Trichloraceton* ($C_3H_3Cl_3O$) erwies. Dasselbe bildet mit Wasser leicht das so eben erwähnte Hydrat von krystallinischer Beschaffenheit und kann selbst gleichfalls krystallinisch (in grossen vierseitigen Tafeln) erhalten werden. In Wasser ist es löslich, sowie auch ohne Zersetzung in rauchender Salpetersäure. Durch Baryumhydroxyd wird aus ihm Chloroform gebildet. — Nach Krämer (1) liefert also *reiner* Isobutylalkohol bei der Oxydation einen acetonhaltigen Vorlauf, welcher letzterer übrigens wohl auch unzweifelhaft Isobutylaldehyd enthält. Die Entstehung des Acetons und

(1) Jahresber. f. 1878, 471.

der Essigsäure aus dem Isobutylalkohol interpretirt Krämer durch folgende Gleichungen :



Im Anschlusse an die im vorhergehenden Artikel beschriebenen Versuche, deren Resultate Er bestätigt hat, theilt Ernst Schmidt (1) seine Ansichten über die Bildung des *Acetons* bei der Oxydation des Isobutylalkohols mit. Dieselben weichen etwas ab von denjenigen Krämer's (2). Schmidt betrachtet das Aceton entstanden durch die weitere Oxydation der zunächst auftretenden Isobuttersäure, da Popoff (3) die letztere wirklich zu Aceton oxydiren konnte.

Kanonnikow und A. Saytzeff (4) veröffentlichen eine neue *Synthese des secundären Butylalkohols*, welche man durch eine Reaction von Zink auf ein Gemisch von Jodmethyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther erreicht.

S. Reymann (5) beschreibt einige *Derivate des secundären Butylalkohols*. Das Jodid desselben, welches Er zum Ausgangsmaterial wählte, stellte Er aus dem Erythrit (6) durch Einwirkung von Jodwasserstoff (1.99 spec. Gew.) dar (7). *Secundäres Butylmercaptan* entsteht aus dem Jodid durch Digestion mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, welche fast unlöslich in Wasser ist, dagegen sich leicht in Alkohol und Aether löst. Es siedet bei 84 bis 85°, besitzt das spec. Gew. 0.8299 bei 17° und die Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$.

Die *Quecksilberverbindung* desselben $\left(\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array} \right) \text{Hg}$ wird durch Wechselersetzung alkoholischer Lösungen von Quecksilber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1361 u. 1525. — (2) Vgl. übrigens Krämer, Jahresber. f. 1873, 472. — (3) Jahresber. f. 1871, 572. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1287. — (6) Stenhouse, Jahresber. f. 1867, 735. — (7) de Luynes, Jahresber. f. 1864, 498.

chlorid und dem Mercaptan gewonnen. Es lässt sich aus einer grossen Menge kochenden Alkohols umkrystallisiren, bildet äusserst kleine, schuppenartig fett anzufühlende Krystalle und schmilzt bei 189° . Die *Silberverbindung* des Mercaptans (C_4H_9, SAg) bildet äusserst kleine zarte Nadeln, welche anfangs weiss sind, jedoch sehr bald sich gelblich färben. *Secundäres Butylsulfid* ($(C_4H_9)_2S$) erhält man aus dem Jodid und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, von lauchartigem unangenehmem Geruch, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, mit dem Siedepunkte 165° und dem spec. Gew. 0.8317 bei 23° . Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Sulfid bei der Temperatur von 100° wurde ein Körper erhalten, dessen Jodgehalt annähernd der Formel $(CH_3)_3\begin{smallmatrix} S \\ \swarrow \searrow \\ J \end{smallmatrix}$ entsprach. Das *secundäre Butylamin* ($C_4H_9NH_2$) wurde aus dem entsprechenden Senföl (1) dargestellt durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure. Es besaß denselben Siedepunkt (63°), wie das Amin aus Cochleariaöl, wodurch die Identität des letzteren mit dem Senföl des secundären Butylalkohols auf's Neue bestätigt wird. Das Amin fällt die Metalle der Blei-, Kupfer-, Magnesium-, Silber- und Thonerdesalze aus ihren Lösungen und löst die Niederschläge der beiden letzteren Metalle im Ueberschusse, während die isomere Verbindung des normalen Butylalkohols ausser diesen auch Kupferhydroxyd (2) und diejenige des Gährungsbutylalkohols ebenso Zinkhydroxyd (3) in Lösung zu bringen vermag. Durch Oxalsäureäther erhält man aus dem secundären Butylamin weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° eine Ausscheidung von Butyloxamid, ein Verhalten, welches von demjenigen des Gährungsbutylamins, das in der Kälte sofort gegen Oxalsäureäther unter Entstehung von Butyloxamid reagirt, scharf unterschiedlich ist. — Das

(1) Hofmann, dieser Bericht: Senföle. — (2) Lieben und Rossi, Jahresber. f. 1871, 698. — (3) Wurtz, Jahresber. f. 1854, 488.

Chlorhydrat des Amins verbindet sich mit Platinchlorid zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in goldgelben Blättchen krystallisirenden Doppelsalze.

Nach A. Cahours (1) entsteht *Kieselsäure-Butyläther* ($\text{SiC}_4\text{H}_9\text{O}$), wenn man auf 51 Th. Chlorsilicium (SiCl_4) 86 Th. wasserfreien Gährungsbutylalkohol einwirken läßt in kleinen Portionen. Man destillirt und rectificirt bis zum Siedepunkte 256 bis 260° und erhält dadurch den neuen Körper als eine farblose, sehr bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren schwacher Geruch dem des Butylalkohols ähnlich ist. Sein spec. Gew. beträgt 0.953 bei 15° . Mit Wasser, auf welchem es schwimmt, zersetzt sich der Aether nur sehr langsam, Kalilauge verändert ihn rasch unter Bildung von kiesels. Kalium und

Butylalkohol. — *Oxalsäure-Butyläther* $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array} \right)$ erhält man

durch Destillation von zum Theil entwässerter Oxalsäure und wasserfreiem Butylalkohol. Er ist eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist, sich dagegen mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen läßt. Sie besitzt das spec. Gew. 1.002 bei 14° und einen starken aromatischen Geruch. Kaltes Wasser zersetzt den Aether sehr langsam, kochende Kalilauge spaltet ihn in Oxalsäure und Butylalkohol. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von so viel Kali, daß nur eines der beiden Butylmoleküle ersetzt werden kann, entsteht ein in perlmutterglänzenden Blättchen

krystallisirendes Salz von der Formel $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OK} \end{array}$. Mit wäs-

serigem Ammoniak bildet der Aether Oxamid. Wird alkoholisches Ammoniak in kleinen Portionen in denselben eingetragen, so entsteht *Oxaminsäure-Butyläther* $\left(\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right)$, welches sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in schönen Prismen ausscheidet.

(1) Compt. rend. 1873, 77, 1408; J. pr. Chem. [2] 9, 395.

Nitrobutan.

ngen Demole (1) hat *Nitrobutan* ($C_4H_9NO_2$) durch
 rung von Isobutyljodür auf trockenes salpetrigs. Silber
 1. Um der Heftigkeit der Reaction vorzubeugen wird das
 Salz mit Sand vermischt, dieses Gemenge darauf mit einem
 Wasserkühler verbunden, das Jodür in Intervallen hinzugefügt
 bis zur Beendigung der Einwirkung auf dem Wasserbade er-

Das aus dem Oelbade gewonnene und mit Chlorcalcium
 gereinigte Destillat theilt sich bei der Fractionirung in Sal-
 zäther-Butyläther (Siedepunkt unter 100°) und Nitrobutan
 (Siedepunkt 137 bis 140°). Dasselbe bildet ein schwach
 gelblich gefärbtes, eigenthümlich pfeffermünzähnlich riechendes
 Oel, welches auf Wasser schwimmt. Von Kalilauge wird es
 dagegen giebt es entgegengesetzt seinen niederen Homo-
 logen mit alkoholischem Natron keinen Niederschlag. Durch
 Einwirkung von Eisen und Essigsäure geht es in *Butylamin*
 über. Es verhält sich wie ein primärer Nitrokörper (2), d. h.
 wird durch salpetrige Säure (Kaliumnitrit und Schwefelsäure)
 in wässriger Lösung in eine *Butylnitrosäure* verwandelt. Die-
 ses ist nicht krystallisirbar, sondern verbleibt beim Ver-
 dünnen seiner ätherischen Lösung als ein Syrup und liefert wie
 die Aethylnitrosäure (3) rothe alkalische Lösungen, sowie einen
 gelben Niederschlag, sich leicht unter Bildung von Nitrit zersetzenden
 Niederschlag. Mit conc. Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich
 wie die Aethylnitrosäure (4) in Essigsäure und Stickoxydul,
 mit Entbindung des gleichen Gases in Isobuttersäure, welche
 durch das Silbersalz erkannt wurde. — *Dibromnitrobutan*
 entsteht neben *Monobromnitrobutan* und Nitrobutan, wenn man
 Isobutyljodür mit der einem Molekül entsprechenden Menge
 Brom versetzt. Nach der Einwirkung wurden die verunreini-
 gten Körper (Nitrobutan und das Monobromderivat) bis 170°
 destillirt und die von 170 bis 190° siedenden Fractionen mit
 Kalilauge geschüttelt, worin das Dibromderivat unlöslich

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 709 und 790. — (2) Dieser Bericht
 — (3) Jahresber. f. 1873, 804. — (4) Dieser Bericht 8. 307.

ist, durch welches die anderen Producte aber entfernt werden. Der nicht gelöste Theil bildet nach der Rectification reines Dibromnitrobutan, ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel vom Siedepunkte 180 bis 185°, stechendem Geruch und die Augen reizenden Dämpfen.

J. Tscherniak (1) erhielt aus dem entsprechenden Jodbutyl eine kleine Menge *tertiären Nitrobutans* durch Behandeln mit salpetrigs. Silber. Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure entsteht daraus etwas Butylamin, allein es liefert weder ein Bromderivat, noch eine Nitrolsäure (2).

F. r. K e s s e l (3) erhielt *Aethyl-Methyl-Carbinoläther* $\left(\text{CH}_3\right)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}\left(\text{CH}_3\right)_2$, als Er auf Aethylidenoxychlorid $\left(\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{O}-\text{CHCl}-\text{CH}_3\right)$ Zinkäthyl in ätherischer Lösung einwirken ließ und das Rohproduct fractionirte. Die neue Substanz siedet zwischen 120 und 122° und wird durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in secundäres Butyljodür (Siedepunkt 117 bis 118°) verwandelt.

R. Münch (4) hat das *Amylenhydrat* von Wurtz (5) und Kolbe (6) durch Reduction des Methylisopropylketons (7) erhalten. Er fand den Siedepunkt des so entstehenden Alkohols $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ bei 108°, das spec. Gew. 0.827 bei 17°. Durch oxydirende Agentien entsteht daraus zunächst Methylisopropylketon, dann dessen Zersetzungsproducte.

Von J. Le Bel (8) liegt eine Abhandlung vor, in welcher Er die Gewinnung von rechtsdrehendem *Amylalkohol* (9) aus sorgfältig gereinigtem gewöhnlichem Amylchlorür, welches rechtsdrehend ist, mittelst Natrium beschreibt. Der Siedepunkt des Alkohols liegt bei 127°, des Chlorürs bei 98°, des rechtsdrehenden Jodürs (aus dem obigen Alkohol) bei 144 bis 145°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 962. — (2) Siehe diesen Bericht S. 311. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 291. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1870. — (5) Jahresber. f. 1862, 449. — (6) Jahresber. f. 1864, 503. — (7) Dieser Bericht, Ketone. — (8) Bull. soc. chim. [2] 21, 542. — (9) Jahresber. f. 1873, 884.

A. Hilger (1) empfiehlt zur Darstellung des *Amylnitrits*, in Amylalkohol, welcher auf 60 bis 70° erwärmt wird, salpetrige Säure (aus arseniger Säure) einzuleiten. Das Destillat wird mit verdünntem wässerigem Kali geschüttelt, entwässert und rectificirt. Der reine Körper hat eine bläsgelbe Farbe, den Siedepunkt zwischen 94 und 95° und das spec. Gew. 0.902. Bei Luftzutritt zersetzt es sich leicht unter Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Baldriansäure, Amylalkohol und baldrians. Amyläther.

E. Rennard (2) bespricht die verschiedenen Methoden zur Bereitung des *Amylnitrits*, wobei Er zu dem Resultate kommt, daß die vortheilhafteste Darstellungsmethode diejenige sei, nach welcher man salpetrige Säure aus Amylum in auf dem Wasserbade erwärmten Amylalkohol einleitet (s. d. vorhergehenden Artikel). Gute Ausbeuten werden auch durch Destillation von Amylalkohol (30 Th.), salpetrigs. Kalium (26 Th.) in (15 Th.) Wasser gelöst und Schwefelsäure (30 Th.) erhalten. Amylalkohol und Schwefelsäure werden dabei zuerst zu Amyloxydschwefelsäure gemischt. Eben so gab gute Resultate ein Destillationsgemisch von 60 Th. Amyloxydschwefelsäure, 30 Th. Salpeter, 6 Th. Kupferdrehsphäne und 15 Th. Wasser.

R. Pick (3) veröffentlicht eine Mittheilung über die therapeutische Wirkung des *Amylnitrits*. Dasselbe bewirkt eingeathmet Gefäßerweiterung und Erschlaffung der contractilen Muskelsubstanz bis zur Bewegungslosigkeit.

E. Wagner und A. Saytzeff (4) haben das *Diäthylcarbinol*, ein neues Isomeres des Amylalkohols, auf die Weise erhalten, daß sie Zink und Jodäthyl auf Ameisensäureäther einwirken ließen. Der neue Körper hat den Siedepunkt zwischen 116 und 117° und liefert bei der Oxydation zuerst Diäthylketon $((C_2H_5)_2CO)$, sodann Propionsäure und Essigsäure, wodurch seine Structurformel $= \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH-OH$ bestimmt ist.

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 485; N. Rep. Pharm. 22, 596. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 1. — (3) N. Rep. Pharm. 22, 11. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650.

Otto Hecht und Julius Straufs (1) haben das *Hexylen* aus Mannit, sowie dessen Derivate mit demjenigen aus Petroleum verglichen und dadurch die Identität beider Kohlenwasserstoffe dargethan. — *Hexylenbromür* ($C_6H_{11}Br_2$) wurde aus dem Hexylen des secundären Hexyljodürs (aus Mannit) und Brom inmitten einer Kältemischung (-17°) dargestellt. Letzteres wird tropfenweise hinzugefügt und nach der Einwirkung das Product mit verdünntem wässerigem Kali, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt, wobei etwas Zersetzung eintritt. Das reine Bromür siedet zwischen 195 und 197° unter einem Drucke von 739.5 mm und ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1.6058 bei 0° und 1.5809 bei 19° . *Monobromhexylen* ($C_6H_{11}Br$) entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit alkoholischem Kali, indem man in das letztere, welches am aufsteigenden Kühler erwärmt wird, tropfenweise das Bromür fließen läßt. Das erhaltene Destillat gießt man in Wasser, sammelt das unten sich abscheidende Oel, trocknet und rectificirt, wobei das reine Monobromhexylen vom Siedepunkte 140 bis 141° resultirt. Dasselbe bildet eine etwas gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.2205 bei 0° und 1.2025 bei 15° .

Nach L. Henry (2) vereinigt sich das Diallyl (3) mit 2 Mol. unterchloriger Säure zu der Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{Cl}-C_3H_5-\text{OH} \\ | \\ \text{Cl}-C_3H_5-\text{OH}' \end{array}$$

dem *Diallyldichlorhydrin*. Die Reaction vollzieht sich mittelst einer nicht zu concentrirten Lösung der Säure unter Abkühlung sehr leicht. Das von der Darstellung der unterchlorigen Säure (aus Chlor und Quecksilberoxyd) herrührende, in dem Rohproduct enthaltene Quecksilber wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, aber vorsichtig, bis der anfangs gelbe Niederschlag von basischem Schwefelquecksilber schwarz geworden ist, um die Bildung geschwefelter Diallylverbindungen zu vermeiden.

(1) Ann. Chem. Pharm. 1873, 62. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 21. — (3) Jahresber. f. 1873, 341.

Durch Aether wird das Diallyldichlorhydrin ausgezogen und nach dem Abdestilliren des ersteren im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Diallyldichlorhydrin ist eine farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, sehr dicke und zähe Flüssigkeit, welche einen angenehmen Geruch besitzt und bitter, sowie ätzend schmeckt. Der Körper hat das spec. Gew. 1.4 bei 7° und ist in Wasser wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Es erstarrt nicht bei -20° und läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliren. Seine oben angegebene Formel ist deshalb sehr wahrscheinlich,

weil Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ | \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \end{array},$$

d. i. Aceton- und Aldehydglycole, bis jetzt nicht bekannt sind und man daher anzunehmen berechtigt ist, daß in dem Diallyldichlorhydrin je ein Chloratom und eine Hydroxylgruppe an jede Gruppe C_3H_5 gebunden ist. — Im Anschluß hieran erwähnt Henry das von Linnemann (1) entdeckte *Acrylpinakon*, dessen Constitution Er durch folgende Formel ausdrücken zu können glaubt: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

L. Henry (2) theilt weitere Versuche über *Dipropargylverbindungen* mit. Das Dipropargyl wird nach den früheren (3) Versuchen direct in das Tetrabromid ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$) verwandelt. Letzteres läßt sich noch in der Wärme mit Brom vereinigen und aus dem so erhaltenen festen Gemenge kann man durch Umkrystallisiren aus Aether Krystalle von der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_3$ erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff schießen dieselben in farblosen, häufig 1 cm langen Formen an, welche das Licht sehr stark brechen und triklin sind. Aus Aether, in welchem er wenig löslich ist, krystallisirt der Körper in rhomboëdrischen Formen. In Wasser ist er un-

(1) Jahresber. f. 1865, 816. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 20. —

(3) Jahresber. f. 1873, 342.

löslich, in kochendem Alkohol sehr wenig, in warmem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Er schmilzt zwischen 140 und 141°, erstarrt gegen 130° und ist ohne Zersetzung flüchtig. Die Existenz des Octobromids ist hauptsächlich dazu geeignet, die interessante Isomerie des Dipropargyls mit dem Benzol darzuthun. Das Dipropargyl hat die Formel $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$. — Nach Henry erhält man *Dibromdiallyltetrabromid* ($\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2, \text{Br}_4$), wenn man Dibromdiallyl (1) mit Brom in geeigneten Verhältnissen zusammenbringt. Das Einwirkungsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, den man zur Entfernung der flüssigen Theile auf einem Ziegelstein ausbreitet. Die feste Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt und bildet das so erhaltene Dibromdiallyltetrabromid weisse perlmutterglänzende weiche Blättchen vom Schmelzpunkte 76 bis 77°, welche sich leicht in Aether und Alkohol lösen. — Anschliessend an diese Untersuchungen bespricht Henry die Constitution der *Tricarballesäure* (2) und der *Aconitsäure*. Weil die erstere aus Tribromhydrin ($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$) entsteht, so ist die Structurformel mit Sicherheit die folgende: $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2(\text{COOH})$, und gelingt es, mittelst des Propargyltribromürs (3) die Aconitsäure darzustellen, so ergibt sich daraus deren Constitution entsprechend der Formel: $\text{CH}_2(\text{COOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}(\text{COOH})$.

Pawlow (4) hat die von Markownikow (5) früher aus Oxyisocaprone Säure erhaltene Substanz, das *Dimethylisobutylcarbinol* und daraus entstehende Heptylen auf eine andere Weise dargestellt. Der Alkohol bildet sich aus Valerylchlorür (1 Mol.) und Zinkmethyl (2 Mol.), wenn das erstere unter Abkühlung tropfenweise in das zweite eingetragen, das Gemisch 30 Tage sich selbst überlassen und sodann mit Wasser zersetzt wird. Man fractionirt das Product und behandelt mit saurem schwef-

(1) Jahresber. f. 1873, 341. — (2) Jahresber. f. 1870, 477 und f. 1868, 357. — (3) Dieser Bericht S. 344. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 729; Ann. Chem. **173**, 192; Petersb. Acad. Bull. **19**, 454. — (5) Siehe Butlerow, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1457 (Corresp.) und Jahresber. f. 1871, 424.

Diisopropylcarbinol. — Methylhexylcarbinol, Oxydation.

Natrium, um das beigemengte *Methylisobutylacetone* zu entfernen. Der neue Alkohol siedet bei 129 bis 131°, ist eine klare, leichte, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von herähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Bei 0° erstarrt er nicht; seine Formel ist der Bildungsweise nach: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$. Mit einer Chromsäurelösung oxydirt liefert der Alkohol Isobuttersäure und Essigsäure, welche durch fractionirte Fällung der Silbersalze voneinander getrennt werden. — Das Jodür des *Dimethylisobutylalcohols* bildet sich aus dem letzteren durch Sättigung mit Jodwasserstoff unter Hinzufügung von etwas Wasser. Es besteht aus einem schweren Oel von der Formel $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$. Aus demselben

erwinnt man ein *Heptylen* $\left(\text{C}_7\text{H}_{14} = \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)$,

man es mit alkoholischem Kali im Wasserbade erhitzt. Kohlenwasserstoff ist flüssig, siedet bei 83 bis 84°, besitzt spec. Gew. von 0.7144 bei 0° und verbindet sich mit Brom zu einem Heptylenbromür ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$). Auch mit Jodwasserstoff verbindet er sich leicht zu dem besprochenen Jodür $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$ und Silberoxyd und Wasser wird aus diesem Dimethylisobutylalcohol zurückgebildet.

Durch Behandlung des Diisopropylketons (1) mit nascirendem Wasserstoff erhielt R. Münch (2) den *secundären Heptylalcohol* $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-CH(OH)-CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ als angenehm ätherisch und citronenartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 130 bis 132° bei 760 mm spec. Gew. 0.8323 bei 17°. Er löst sich theilweise in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäurelösung geht er wieder in Diisopropylalcohol über.

1. Schorlemmer (3) unterwarf das von Ihm dargestellte *Methylhexylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-CH} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (4) aus Ricinusöl der Oxy-

Dieser Bericht, Ketone. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1370. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1129; Chem. Soc. J. [2] 1875, 1029. — (4) Ber. f. 1868, 448.

dation. Der käufliche Alkohol wurde zuerst mit saurem schwefl. Natrium zur Entfernung der denselben verunreinigenden Ketone geschüttelt und darauf bis zum Siedepunkte 177 bis 178° rectificirt. Bei der Oxydation lieferte der so gereinigte Alkohol *Normalcapronsäure*, welche auch durch ihre Salze bestimmt wurde. Das *Octan* aus dem Methylhexylcarbinol leitet sich daher von einer primären Reihe ab und ist, da der Siedepunkt und das spec. Gew. desselben mit dem aus normalem Butyljodid gewonnenen übereinstimmt, mit diesem identisch.

Lasarenko (1) bringt eine Angabe über *Ceten*, welches nach Ihm, entgegengesetzt der Ansicht von Elissaffoff (2), eine einheitliche Verbindung ist. Dasselbe wurde aus dem Spermaceti sowohl, als aus dem Cetylalkohol dargestellt und bezüglich der Dampfdichte und des Ausdehnungscoefficienten bestimmt. In Alkohol ist das Ceten wenig löslich; bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid verwandelt es sich in *Cetensulfosäure*, eine feste, wachsähnliche, bei 18° schmelzende Masse, welche nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Das Kaliumsalz ($C_{16}H_{31}SO_2OK$) derselben krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 105 bis 110° schmelzen und sich in 98 bis 99 Th. Wasser lösen. Es wurden ferner untersucht die cetensulfos. Salze des Magnesiums, Baryums, Strontiums, Nickels, Kupfers, Silbers, welche meist gut krystallisiren.

A. G. Pouchet (3) bezeichnet mit dem Namen *Paraffinsäure* eine stickstofffreie, von der durch Champion und Pellet (4) mit demselben Namen belegten verschiedene Substanz, welche beide aus *Paraffin* mittelst Salpetersäure entstehen und von denen diejenige nach Champion und Pellet so gewonnen wurde, daß man bis zur öligen Consistenz der Reactionsmasse einwirken ließ. Behandelt man dagegen Paraffin mit rauchender Salpetersäure bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur und nur so lange, bis das Gemisch eine butter-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 125 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1873, 347. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 868; Compt. rend. 79, 820; Dingl. pol. J. 214, 180. — (4) Jahresber. f. 1872, 352.

Paraffin, Oxydation.

angenommen hat, so lassen sich aus der Masse ausziehen : *Buttersäure*, *Capronsäure* (welche *mylsäure*, *Caprinsäure*, *Korksäure*, *Baldriansäure*, zugleich mit Nitroderivaten fatter Säuren, *trocapyrsäure* und *Nitrocaprinsäure*. Letztere krystallisiren der ersteren in der Mutterlauge rauchender Salpetersäure Salpeterschwefel zugesetzt, so kann man aus den Mutterlaugen nur eine besondere zerfließliche krystallinische, in Alkohol lösliche Säure erhalten, wohl wegen der Wirkung der Schwefelsäure auf das eingeeengte Paraffin. Das in Wasser unlösliche Reactionsproduct besteht aus dem so benannten *Paraffinsäure*, von welcher die flüchtigen fatten Säuren durch Destillation getrennt werden können. Man verfährt in der Gewinnung der Paraffinsäure am Besten so, daß das Paraffin mit dem vierfachen seines Gewichtes an Kalilauge verseift, wodurch man das unangegriffene Paraffin erhält. Die Seife wird durch Kochsalz gefällt, nach dem Abgießen in einer Retorte durch einen Ueberschuß von Salzsäure zerlegt und mittelst Destillation die flüchtigen Fett-säuren abgetrieben, welche durch partielle Krystallisation ihrer Bary-salze getrennt werden. Der Retortenrückstand aus gefärbter Paraffinsäure, die durch wiederholtes Auswaschen aus heißem starkem Alkohol oder besser durch Extrahiren mit Aether und Wiederausfällen durch Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. Die Paraffinsäure ist fest, von weißlich-gelbem Geruch nach Wachs. Beim Schmelzen zersetzt sie sich und brennt entzündet mit leuchtender rufsender Flamme. Sie löst sich nicht in Wasser, ziemlich in verdünntem, wenig in reinem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol, Petroleum. Aus der alkoholischen langsam verdunstet sie in perlmutterartigen glänzenden Schichten. Durch Salpetersäure wird die Paraffinsäure in Nitroderivate fatter Säuren verwandelt. Mit Kalilauge liefert sie Paraffin neben Kohlenwasserstoffen

der Reihe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} . Sie ist eine einbasische Säure von der Formel $C_{24}H_{48}O_2$, wodurch man berechtigt ist, dem Paraffin die einheitliche Formel $C_{24}H_{50}$ anzuweisen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.

Ph. Barbier (1) untersuchte das *Verhalten mehrerer Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen*. Die Kohlenwasserstoffe wurden in an beiden Enden zugeschmolzenen, luftleer gemachten, mit Blech umhüllten Verbrennungsröhren zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man erreicht hierdurch eine glattere Zersetzung als beim Durchleiten der Dämpfe der Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren, wenn die Temperatur 500° nicht übersteigt. *Dibenzyl* spaltet sich beim Erhitzen glatt in Stilben und Toluol: $2 C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2 C_7H_8$. — *Stilben* liefert Phenanthren (2) und Toluol: $3 C_{14}H_{12} = 2 C_{14}H_{10} + 2 C_7H_8$. — Die Zersetzung des *Tolans* beim Erhitzen ist weniger glatt. Man erhält viel voluminöse Kohle, welche mit einem unter 100° schmelzenden, stark nach Diphenyl riechenden Kohlenwasserstoff imprägnirt ist, und etwas Benzol. Phenanthren entsteht dabei nicht. — *Festes Ditolyl* (aus Bromtoluol und Natrium) bleibt bei viertelstündigem Erhitzen auf 500° unverändert, aber bei längerem Erhitzen wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Anthracen oder Phenanthren bildet sich dabei nicht. — Das *flüssige Ditolyl* (Siedepunkt 280 bis 285°) spaltet sich bei 5 Minuten langem Erhitzen zur Rothgluth glatt in Anthracen und Toluol: $2 C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + 2 C_7H_8 + H_2$. Dabei entsteht noch in geringer Menge Phenanthren, das vielleicht von einem beigemengten isomeren Ditolyl her stammt. — Beim Durchleiten eines Gemenges von *Aethylen* und *Diphenyldampf* (3) durch ein stark rothglühendes Porcellanrohr erhielt

(1) Compt. rend. 78, 1769 u. 79, 121, 660 u. 810. — (2) Jahresber. f. 1873, 395. — (3) Jahresber. f. 1866, 546.

Barbier neben Benzol, Styrol und Naphtalin ein Gemenge von Phenanthren und Anthracen, in dem ersteres vorwaltete. Die Reaction verläuft daher zum Theil nach der Gleichung : $C_{12}H_{10} + C_2H_4 = C_{14}H_{10} + 2H_2$. — *Benzyltoluol* (1) spaltet sich glatt beim Erhitzen in Anthracen und Toluol : $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + 2C_7H_8 + H_2$. Das gebildete Anthracen gab mit Fritzsche's (2) Reagens braune Blättchen und scheint demnach etwas Phenanthren zu enthalten (3). Es gelang jedoch nicht, letzteres zu isoliren. — In Producten, welche Berthelot (4) bei Seiner Untersuchung über die Einwirkung von *Styrol auf Benzol* und *Aethylen auf Benzol* erhielt, hat Barbier Anthracen und Phenanthren nachgewiesen. — Erhitzt man *Phenylxylol* (5) 3 Minuten lang zur Rothgluth, so entsteht Anthracen, Xylol (das bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure liefert), Benzol und Wasserstoff : $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{10} + C_8H_{10} + C_6H_6 + H_2$. Es kann daher das Anthracen auf pyrogenem Weg auch aus Benzol und Xylol entstehen. — Wird *Diphenylmethan* 5 Minuten lang erhitzt, so bildet sich Anthracen, Benzol und wenig Toluol, jedoch kein Fluoren (5). Barbier giebt für diese Reaction die Gleichungen : $2C_{13}H_{12} = C_{14}H_{10} + 2C_6H_6 + H_2$ und $C_{13}H_{12} + H_2 = C_6H_6 + C_7H_8$. Dabei scheint auch etwas Phenanthren zu entstehen. — *Phenyltoluol* (5) (erhalten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol) liefert beim Erhitzen Benzol und Toluol, aber keine festen Kohlenwasserstoffe.

A. Ladenburg (6) bespricht die *Constitution des Benzols*. Er liefert den Beweis (7) der *Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols*. Aus der Thatsache, daß das aus Thymol

(1) Jahresber. f. 1872, 425. — (2) Jahresber. f. 1867, 602. — (3) Vgl. diesen Bericht : Phosen. Auch das durch Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid und das durch Reduction von Alizarin dargestellte *Anthracen* liefert mit Fritzsche's Reagens braune Blättchen und scheint demnach Phenanthren zu enthalten. — (4) Jahresber. f. 1866, 545. — (5) Dieser Bericht : Kohlenwasserstoffe, aromatische. — (6) Ann. Chem. Pharm. 173, 347 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1137 und 1684. — (7) Derselbe gründet sich auf folgende vier Punkte : 1) Die Carboxylgruppe in der Benzoësäure vertritt dasselbe

durch Oxydation entstehende Thymochinon durch Brom und Kali in ein Oxythymochinon übergeführt werden kann, welches identisch ist mit dem aus Thymol durch Ueberführung in Diamidothymol und Oxydation des letzteren entstehenden (1), folgert **Ladenburg**, daß im Benzol 2 Wasserstoffatome existiren, die gegen die 4 anderen symmetrisch liegen, daß mindestens 3 Paare solcher Wasserstoffatome vorhanden seien und daß überhaupt nur 3 isomere Diderivate möglich sind.

Th. Petersen (2) stellte Betrachtungen an über die *Constitution der Benzolkörper*. Er ist der Ansicht, daß die Stellung der Hydroxylgruppen im *Brenzcatechin* 1, 2, im *Resorcin* 1, 3 und im *Hydrochinon* 1, 4 sei.

R. Fittig (3) giebt folgende aus zahlreichen Uebergängen sich ergebende Gruppierung der *isomeren Substitutionsproducte des Benzols, Anilins und Phenols* :

1.	2.	3.
	<i>Nitrochlorbenzol</i> , $C_6H_4Cl \cdot NO_2$	
flüssig, Siedep. 240°	Schmelzp. 46°	Schmelzp. 85° .
	<i>Nitrobrombenzol</i> , $C_6H_4Br \cdot NO_2$	
Schmelzp. 87°	Schmelzp. 56°	Schmelzp. 125° .
	<i>Nitrojodbenzol</i> , $C_6H_4J \cdot NO_2$	
unbekannt	Schmelzp. 85 bis 86°	Schmelzp. 171.5° .
	<i>Dinitrobenzol</i> , $C_6H_4(NO_2)_2$ (4),	
unbekannt	Schmelzp. 86°	unbekannt.
	<i>Chloranilin</i> , $C_6H_4Cl \cdot NH_2$	
flüssig	flüssig	Schmelzp. 64° .
	<i>Bromanilin</i> , $C_6H_4Br \cdot NH_2$	
Schmelzp. 31°	flüssig (?)	Schmelzp. 63 bis 64.5° .

Wasserstoffatom a wie das Hydroxyl im Phenol, da das aus Phenol mit Phosphorbromid dargestellte Brombenzol bei Behandlung mit Natrium und feuchter Kohlensäure Benzoesäure liefert. 2) In den drei Oxybenzoësauren stehen die OH-Gruppen in drei von a und untereinander verschiedenen Plätzen b, c und d des Benzols. 3) Die aus den Oxybenzoësauren gewonnenen Phenole sind unter einander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit von a, b, c und d folgt. 4) Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome e und f mit den vier übrigen ergibt sich daraus, daß im Benzol zu jedem Wasserstoffatom zweimal 2 andere symmetrisch liegen (s. o.). — (1) Jahresber. f. 1871, 539. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 58. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 180. — (4) Vgl. diesen Bericht S. 378.

1.	2.	3.
unbekannt	<i>Jodanilin</i> , $C_6H_4J \cdot NH_2$, Schmelzp. 25°	Schmelzp. 60° .
Schmelzp. 66°	<i>Nitranilin</i> , $C_6H_4(NO_2)NH_2$, Schmelzp. 108°	Schmelzp. 146° .
Schmelzp. 99°	<i>Diamidobenzol</i> , $C_6H_4(NH_2)_2$, Schmelzp. 68°	Schmelzp. 140° .
fl. Siedep. 175 bis 177°	<i>Chlorphenol</i> , $C_6H_4Cl \cdot OH$, Schmelzp. 41°	nicht genau untersucht.
flüssig	<i>Bromphenol</i> , $C_6H_4Br \cdot OH$, nicht genau untersucht	Schmelzp. 63 bis 64° (1).
flüssig	<i>Jodphenol</i> , $C_6H_4J \cdot OH$, Schmelzp. 89°	Schmelzp. 64 bis 66° .
gelb, Schmelzp. 45°	<i>Nitrophenol</i> , $C_6H_4(NO_2)OH$, farblos, Schmelzp. 96°	farblos, Schmelzp. 114° .
Schuppen, Schmelzp. 170°	<i>Amidophenol</i> , $C_6H_4(NH_2)OH$, unbekannt	Nadeln, Schmelzp. 170° .
sogen. Phenolmetasulfo- säure	<i>Phenolsulfosäure</i> , $C_6H_4(OH)(SO_3H)$, sogen. Phenolparasulfo- säure	unbekannt.
Brenzcatechin, Schmelzp. 102°	<i>Diäxybenzol</i> , $C_6H_4(OH)_2$, Resorcin, Schmelzp. 104°	Hydrochinon, Schmelzp. 172.5° .

E. Wroblevsky (2) weist unter Anführung von Beispielen darauf hin, daß die disubstituierten Benzole bei Substituierung eines dritten Wasserstoffatoms stets Derivate liefern, in denen die ersetzenden Elemente oder Gruppen gleiche Lage haben. So erhielt Wroblevsky beim Erhitzen der drei isomeren Dibrombenzole mit Brom (1 Mol.) und wenig Wasser auf 250° in allen Fällen das bei 44° schmelzende *Tribrombenzol*. Dasselbe Tribrombenzol erhielt Mayer (3) aus Dibromphenol durch Behandlung mit Bromphosphor und Griefs (4) aus Dibromanilin. Wroblevsky erklärt dieses Streben für eine bestimmte Lage dadurch, daß die Verbindungen des Typus 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) in sich alle drei Reihen der Derivate einschließen 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, was nicht der Fall ist bei irgend einer anderen Lage der drei Substituenten.

(1) Vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1177. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1060. — (3) Jahresber. f. 1866, 558. — (4) Jahresber. f. 1866, 454.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) theilten eine Untersuchung mit über den *Zusammenhang substituierter Benzole, Phenole und Aniline*. Sie haben die drei isomeren Chlornitrobenze in Chloraniline, Chlorphenole, Dichlorbenzole u. s. w. überführt. I. *Parareihe*: Das *Parachloranilin* $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2$ erhält man am bequemsten, indem man festes Parachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° mit concentrirter Salzsäure ügießt und Zinn in kleinen Mengen einträgt. Ein Zusatz Alkohol, wie ihn Sokoloff (3) vorschreibt, ist überflüssig für die weitere Verarbeitung störend. Nach beendigter Reaction verdünnt man mit Wasser, versetzt mit überschüssigem Aetzel und treibt durch Destillation die Base über. Um sie von Spanhängenden Oelen zu trennen löst man sie in verdünnter Essäure und wiederholt die Destillation mit Kalk. Das Parachloranilin bildet farblose rhombische Prismen (4). Es schmilzt beim Sublimiren bei 70 bis 71° . Die vorher sublimirte dann aus Wasser krystallisirte Substanz schmilzt bei 69 bis 70° . Das reine Parachloranilin siedet unersetzt bei 230 bis 235° (Thermometer ganz im Dampf). Die Salze sind ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser wird nur ein geringer Theil zersetzt. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Das *salzsa.* Salz $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in ausgezeichnet schönen großen Krystallen aus. Das *schwefels.* Salz $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ bildet glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. Das *salpeters.* Salz $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HNO}_3$ krystallisirt großblättrig. Es ist fast immer blaß roth gefärbt. Bei 12.5° lösen 100 Th. Wasser 6.74 Th. Salz. Das *Parachlorphenol* wurde erhalten durch Ueberführung des salpeters. Parachloranilins in das schwefels. Diazosalz und Kochen des letzteren mit Wasser. Zur Entfernung von beigemengtem Harz wurde das Ganze destillirt und aus dem Destillat Chlorphenol mit Aether ausgeschüttelt. Das so dargest.

(1) Ann. Chem. 238, 37; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1895. — (2) Chem. Pharm. 58, 1; Jahresber. f. 1860, 849; f. 1866, 457. — (3) Jahre f. 1866, 562. — (4) Jahresber. f. 1870, 4.

Chlorphenol erwies sich als identisch mit dem bei Chlorirung von Phenol entstehenden festen Chlorphenol. Schmelzpunkt 37° . Der *Parachlorphenolmethylläther* $C_6H_4ClO \cdot CH_3$ wurde erhalten durch Erhitzen von Chlorphenol (aus Chloranilin) mit der nöthigen Menge von Methyljodid und Aetzkali auf 120 bis 140° . Er ist flüssig, siedet bei 198 bis 202° und erstarrt nicht bei -18° . Ein Versuch, durch Behandlung dieses Aethers mit Natrium und Kohlensäure das Chlor gegen Carboxyl auszutauschen, ergab ein negatives Resultat. Der in analoger Weise dargestellte *Parachlorphenoläthylläther* $C_6H_4ClO \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 21° und siedet bei 210 bis 212° . Das durch Nitriren von Parachlorphenol (aus Chloranilin) erhaltene *Mononitrochlorphenol* erwies sich als identisch mit dem von Faust und Saame (1) beschriebenen Nitroparachlorphenol. Schmelzpunkt 87° . Beim Erwärmen von Parachlorphenol (aus Chloranilin) mit rauchender Schwefelsäure erhielten Beilstein und Kurbatow die *α -Parachlorphenolsulfosäure* von Petersen und Baehr-Predari (2). Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl(OH)SO_3K + 2H_2O$ schied sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in langen spiefsigen glänzenden Krystallen aus. Seine Lösung gab jedoch im Gegensatz zu der Angabe von Petersen und Baehr-Predari mit Bleizucker sofort eine ganz erhebliche Fällung. — Das *Paradichlorbenzol* $C_6H_4Cl_2$ entsteht bei Einwirkung von PCl_5 auf p-Chlorphenol. Die Ausbeute ist keine bedeutende, indem große Mengen des Phosphorsäureäthers des Chlorphenols entstehen. Bei Anwendung des Bleisalzes statt des freien Chlorphenols geht die Einwirkung des PCl_5 zwar ruhiger vor sich, die Ausbeute ist aber nicht größer. Das so erhaltene Dichlorbenzol ist identisch mit dem durch directe Chlorirung des Benzols entstehenden (3). Schmelzpunkt 53° ; Siedepunkt 172° . — Das aus schwefels. p-Chlordiazobenzol und Jodwasserstoffsäure dargestellte *Parachlorjodbenzol* C_6H_4ClJ krystallisirt aus Alkohol in

(1) Jahresber. f. 1869, 481. — (2) Jahresber. f. 1870, 785. — (3) Jahresber. f. 1864, 524; f. 1865, 518.

weisen großen Blättern. Schmelzpunkt 56 bis 57°; Siedepunkt 226 bis 227°. — II. *Orthoreihe*. Zur Nitrirung von Chlorbenzol verwendet man am besten Salpetersäure von 1.55 spec. Gew. Schwächere Säure wirkt sehr langsam und unvollständig. Es entsteht hierbei neben flüssigem *Orthochlornitrobenzol* (1) um so mehr festes Parachlornitrobenzol, je stärker die verwandte Säure ist. Beide Verbindungen lassen sich weder durch fractionirte Destillation, noch durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen (2). — *Orthochloranilin* $C_6H_4Cl(NH_2)$ (3). Reducirt man rohes flüssiges Chlornitrobenzol, aus dem man durch Absaugen in der Kälte das meiste feste Chlornitrobenzol entfernt hat, mit Zinn und Salzsäure und destillirt das erhaltene Gemenge von flüssigem und festem Chloranilin mit Wasserdämpfen, so entweicht zwar zunächst das flüchtigere flüssige Chloranilin, so daß die späteren Antheile im Kühlrohr erstarren, eine genaue Trennung gelingt aber nur durch Darstellung der Salze. Man versetzt zu diesem Zweck das Gemenge der beiden isomeren Basen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Die Salze des Orthochloranilins werden durch Kochen mit Wasser fast vollständig zerlegt. Der concentrirte Retortenrückstand giebt eine Krystallisation vom Sulfat des Parachloranilins, die man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Destillation mit Alkali zerlegt. Das Orthochloranilin reinigt man durch Umkrystallisiren seines salzs. Salzes aus schwacher Salzsäure. Bei kleinen Mengen der Basen löst man in Alkohol und fügt die theoretische Menge Pikrinsäure zu. Das Pikrat des o-Chloranilins ist in Alkohol und Benzol erheblich schwerer löslich als das p-Pikrat. Es wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das Orthochloranilin ist flüssig, erstarrt nicht bei -14° und siedet bei 207° (Thermometer ganz im Dampf). Spec. Gew. bei $0^\circ = 1.2388$. Es ist eine viel schwächere Base als p-Chloranilin. Das *salzs. Salz* krystallisirt beim langsamen

(1) Jahresber. f. 1866, 551. — (2) Jahresber. f. 1868, 844; f. 1871, 438, Anm. (1). — (3) Jahresber. f. 1866, 552.

Verdunsten seiner Lösung in grossen durchsichtigen rhombischen Tafeln. 100 Th. Wasser von 15.2° lösen 11.96 Th. Das *salpeters. Salz* $C_6H_4Cl \cdot NH_2$, HNO_3 scheidet sich auf Zusatz von Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der Base in röthlichen Krystallen aus. 100 Th. Wasser von 13.5° lösen 10.2 Th. Das *schwefels. Salz* bildet Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. — Das durch Kochen der schwefels. Diazoverbindung aus o-Chloranilin mit Wasser dargestellte *Orthochlorphenol* $C_6H_4Cl \cdot OH$ erwies sich als identisch mit dem von Faust und Müller (1) durch directes Chloriren von Phenol erhaltenen flüssigen Chlorphenol. Siedepunkt 173° (Thermometer ganz im Dampf). Der *Aethyläther* $C_6H_4Cl \cdot OC_2H_5$ ist flüssig und siedet bei 208 bis 208.5° . Mit verdünnter Salpetersäure lieferte das Chlorphenol aus o-Chloranilin die von Faust und Müller beschriebenen zwei *Chlornitrophenole* und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure die von Kramers (2) dargestellte *Chlorphenolsulfosäure*. — Das *Orthodichlorbenzol* $C_6H_4Cl_2$ erhielten Beilstein und Kurbatow durch Uebergiessen von 2 Th. PCl_5 mit 1 Th. Orthochlorphenol und mehrstündiges Erhitzen des Gemenges. Dann wurde destillirt, das unter 240° Siedende mit Wasser und Natronlauge gewaschen und fractionirt. 105 g Chlorphenol gaben 25 g reines Dichlorbenzol. Letzteres ist flüssig, siedet bei 179° (Thermometer im Dampf) und erstarrt nicht bei -14° . Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 1.3278$. Durch rauchende Salpetersäure entstehen daraus zwei *Mononitroorthodichlorbenzole*, von denen das eine flüssig ist, das andere bei 43° schmelzende Nadeln bildet. Das Orthodichlorbenzol verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure bei 210° zu einer *Orthodichlorbenzolsulfosäure*, deren *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ rhombische Tafeln bildet. Das *Bleisalz* $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Pb + 2H_2O$ bildet schwer lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3)_2Ca + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. — Das aus dem schwefels. Diazosalz des o-Chloranilins und Jod-

(1) Jahresber. f. 1872, 898. — (2) Dieser Bericht : „Sulfosäuren“.

wasserstoffsäure bereitete *Orthochlorjodbenzol* C_6H_4ClJ ist eine bei 229 bis 230° siedende Flüssigkeit von 1.928 spec. Gew. bei 24.5°. — III. *Metareihe*. *Dinitrobenzol* stellten Beilstein und Kurbatow dar durch Eintragen von 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52. Man unterstützt gegen Ende der Reaction die völlige Lösung durch Erwärmen, läßt etwas abkühlen und gießt 3.3 Vol. englische Schwefelsäure zu. Man kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit Wasser. — Zur Darstellung von *Metanitroanilin* übergießt man 10 Th. Dinitrobenzol mit 30 Th. Alkohol (90 Proc.), giebt etwa 5 g stärkstes Ammoniak hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erwärmt man gelinde bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffs, leitet wieder ein u. s. w., bis der Kolben um 6 Th. zugenommen hat. Dann wird mit Wasser gefällt, abfiltrirt und der Niederschlag wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das daraus mit Ammoniak ausgefällte Nitranilin krystallisirt man am besten aus Wasser um. Die Ausbeute ist sehr gut; Phenylendiamin bildet sich fast nicht dabei. Das *Metachlornitrobenzol* (1) erhielten Beilstein und Kurbatow durch vorsichtiges Erhitzen eines innigen Gemenges des Diazoplatinsalzes von m-Nitranilin mit dem gleichen Gewicht Soda im Oelbad. Das durch Destillation mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Metachlornitrobenzol bildet farblose, bei 46° schmelzende Blättchen, siedet unzersetzt bei 233° (Thermometer im Dampf), löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, weniger in Alkohol. Das *Metachloranilin* $C_6H_4Cl.NH_2$ ist flüssig, siedet unter einem Druck von 767.3 mm bei 230° (Thermometer im Dampf) und besitzt bei 0° ein spec. Gew. = 1.2432. Es ist eine ziemlich starke Base. Die nachfolgenden Salze enthalten kein Krystallwasser; sie sind ziemlich beständig und werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt. Das *salzs. Salz* $C_6H_4Cl.NH_2.HCl$ bildet nach dem

(1) Jahresber. f. 1868, 424.

Trocknen glänzende Blättchen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, eben so in Alkohol von 90 Proc. Das *salpeters. Salz* $C_6H_4Cl \cdot NH_2$, HNO_3 bildet hellrosenrothe breite spiefsige Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in 90procent. Alkohol lösen. Das *schwefels. Salz* $(C_6H_4Cl \cdot NH_2)_2$, H_2SO_4 ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, viel leichter in heissem. Es krystallisirt in kleinen dicken kurzen Nadeln. In siedendem Alkohol ist es etwas löslich. — Das *Metachlorphenol* ist flüssig. Siedepunkt 214° (Thermometer im Dampf).

K. Helbing (1) untersuchte einen „Benzolverlauf“ (2) und fand darin über 51 Proc. Benzol, 16 Proc. Schwefelkohlenstoff, Amylen in grösserer, Crotonylen in geringerer und Hexylen in geringer Menge. Die drei letztgenannten Kohlenwasserstoffe wurden durch Darstellung der Bromide nachgewiesen. Das Amylenbromid $C_6H_{10}Br_2$ hatte den Siedep. 170 bis 175° und ein spec. Gew. = 1.3443 bei 0° . Das Crotonylentetrabromür $C_4H_6Br_4$ schmolz bei 99° , zersetzte sich allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung und scheint von dem von Caventou (3) dargestellten verschieden zu sein. Das Hexylenbromür destillirte unter theilweiser Zersetzung bei 180 bis 190° und besaß ein spec. Gew. = 1.6497; es ist wahrscheinlich normales Hexylenbromür (4). — Helbing führt ferner an, daß E. Erlenmeyer in einem Benzolverlauf Metaceton fand.

Nach G. Pisati und E. Paternò (5) ist das spec. Gew. des Benzols (aus Benzoësäure) bei $0^\circ = 0.899487$, bei $15^\circ = 0.883573$, bei $25^\circ = 0.872627$, bei $50^\circ = 0.846170$, bei $75^\circ = 0.818721$.

G. Schultz (6) theilte Seine (7) Untersuchung über die beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr entstehenden Producte ausführlicher mit. Das von Berthelot (8) Benzerythren genannte Product fand Schultz grösstentheils aus

(1) Ann. Chem. Pharm. 172, 281. — (2) Jahresber. f. 1857, 417; f. 1858, 487; f. 1866, 535; f. 1872, 348. — (3) Jahresber. f. 1868, 507. — (4) Dieser Bericht S. 253. — (5) Gazz. chim. ital. 1878, 551. — (6) Ann. Chem. 174, 229. — (7) Jahresber. f. 1873, 352. — (8) Jahresber. f. 1866, 540.

Diphenylbenzol (1) bestehend; daneben enthielt es in sehr geringer Menge noch einen bei etwa 266° schmelzenden Kohlenwasserstoff. Bei der Reinigung der beiden Diphenylbenzole erhält man nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel ein dickes gelbes Oel, das in einer Kältemischung theilweise erstarrt. Aus dem von dem festen Theil abgesaugten Oel läßt sich durch Destillation kein fester Körper abscheiden, jedoch erhält man durch Lösen des Oeles in heißer gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung beim Erkalten eine bei 212° schmelzende röthlichgelbe Pikrinsäureverbindung. Der daraus durch Ammoniak abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 196° schmelzen. — Im Anschluß an diese Untersuchung von Schultz bemerkt M. Berthelot (2), daß der von Ihm (3) unter dem Namen *Chrysen* oder *Triphenylen* beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ (4) sich unter den Producten der Einwirkung der Hitze auf Benzol finde. Dieses Chrysen ist verschieden von dem von Graebe (5) untersuchten gleichnamigen Kohlenwasserstoff aus Theeröl, schmilzt gegen 200° und liefert mit Pikrinsäure eine leicht zersetzbare Verbindung. — Auch E. Schmidt (6) hat das Verhalten des Benzols beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr untersucht. Er erhielt hierbei hauptsächlich *Diphenyl*, geringe Mengen von *Diphenylbenzol* und andere schwierig zu reinigende hochsiedende Körper. *Naphtalin*, *Anthracen* oder *Chrysen* entstand dabei nicht.

F. Schwarze (7) untersuchte einige *Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren*. Zur Darstellung des *Monosulfophosphorsäurephenyläthers* $PS(OC_6H_5)_3$ kocht man ein Gemenge von Phosphorsulfochlorid (1 Mol.) und Phenol (3 Mol.) so lange am Rückflusskühler, bis die Flüssigkeit sich dunkler färbt, behandelt das erkaltete Product mit Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol um. Der Aether bildet kleine weißse nadelförmige Krystalle,

(1) Jahresber. f. 1873, 382 und dieser Bericht S. 437. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 437. — (3) Jahresber. f. 1866, 541. — (4) Die Analyse ergab 94.4 pC. Kohlenstoff. — (5) Jahresber. f. 1870, 572. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1365. — (7) J. pr. Chem. [2] 10, 222.

die am Licht sich roth färben, diese Färbung im Dunkeln aber wieder verlieren. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 49° und siedet unter Zersetzung über 360° . Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Thalliumoxydullösung fällt Schwefelthallium aus und entsteht Phosphorsäurephenyläther. Durch Kochen mit Wasser wird der Aether nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure greift ihn nicht an, aber rothe rauchende Salpetersäure bewirkt theilweise Oxydation unter Abscheidung eines rothen Oeles. Beim Erwärmen mit rother rauchender Salpetersäure unter Druck tritt vollständige Oxydation ein. — Behandelt man den über 200° siedenden Theil des bei *Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol* entstehenden Productes zur Entfernung saurer Aether mit Natronlauge, scheidet durch Zusatz von Quecksilberchlorid aus der alkoholischen Lösung das vorhandene Phenylsulfid ab und verdunstet die durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreite alkoholische Lösung, so erhält man ein fast farbloses Oel, das ein Gemenge von Aethern mehrerer Sulfophosphorsäuren zu sein scheint. Die Trennung derselben gelang nicht. Der Phenyläther der Trisulfophosphorsäure scheint nicht in dem Oel enthalten zu sein, da beim Kochen mit Wasser keine Säure entsteht. — Der beim Kochen von Phosphoroxychlorid mit Phenylmercaptan entstehende *Trisulfophosphorsäurephenyläther* $\text{PO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ scheidet sich bei längerem Stehen der kalt gesättigten alkoholischen Lösung in wohl ausgebildeten Prismen aus, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 72° und siedet unter Zersetzung über 360° . Gegen Salpetersäure verhält er sich wie die Monosulfoverbindung. Bei gelindem Erwärmen des Aethers mit Wasser zersetzt er sich, indem ein Gemenge saurer Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren in Lösung geht, während ein Gemenge neutraler Aether ungelöst bleibt. — Der aus Phenylmercaptan und Phosphorsulfochlorid dargestellte *Tetrasulfophosphorsäurephenyläther* $\text{PS}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ bildet weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei 86°

schmelzen. Er löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Er ist nicht unzersetzt flüchtig. Gegen Wasser und Salpetersäure verhält er sich wie der Monosulfophosphorsäurephenyläther. Es gelang nicht, ihn durch Einwirkung von Metallen (Wismuth, Kupfer, Thallium) in Triphenylphosphin überzuführen.

Ueber die Untersuchung von W. Körner (1) über *isomere Benzolderivate* werden wir im folgenden Jahresbericht referiren.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) haben unter den bei Einwirkung von Chlor auf Benzol entstehenden Producten ein flüssiges Dichlorbenzol (3) aufgefunden und die Identität desselben mit dem aus flüssigem Chlorphenol und Phosphorsuperchlorid entstehenden *Orthodichlorbenzol* (4) nachgewiesen. Das bloß durch Ausfrieren und Destillation gereinigte, durch Chloriren von Benzol dargestellte Dichlorbenzol enthält noch viel festes Paradichlorbenzol gelöst. Erwärmt man dieses Product mit mäßig rauchender Schwefelsäure, so löst sich das Orthodichlorbenzol leicht auf, während das feste Paradichlorbenzol sich mit einer solchen Säure nur nach anhaltendem Erhitzen auf 230° und auch dann nur unvollständig verbindet. Man versetzt nun die Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, wodurch Paradichlorbenzol ausgefällt wird, entfernt die Schwefelsäure durch Baryt und erhitzt die freie Orthodichlorbenzolsulfosäure im Oelbade, wobei Orthodichlorbenzol übergeht, das nach dem Waschen mit Alkali bei 179° siedet. Die Identität desselben mit dem aus flüssigem Chlorphenol dargestellten Dichlorbenzol wurde festgestellt durch Darstellung des bei 43° schmelzenden Dichlornitrobenzols und Vergleichung der beiden Sulfosäuren, resp. deren Salze (4).

O. N. Witt (5) sowie F. Beilstein und A. Kurbatow (6) haben *Metadichlorbenzol* dargestellt durch Behandlung

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 305. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1759. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 357. — (4) Dieser Bericht S. 366. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1602. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1759.

von Dichloranilin aus Acetanilid (1) mit Salpetrigsäureäther. Dasselbe Dichlorbenzol erhielt W. Körner (2) durch Destillation des Platinchloriddoppelsalzes des dem Dinitrobenzol entsprechenden 1,3 Diazochlorbenzols. Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Oel, das bei 172° (Thermometer ganz im Dampf) siedet und bei 0° ein spec. Gew. = 1.307 besitzt. Beim Lösen von Metadichlorbenzol in Salpetersäure (1.52) entsteht nach Beilstein und Kurbatow nur ein *Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, das aus Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 33° schmelzen.

A. Ladenburg (3) hat Seine (4) Versuche über die Nichtexistenz der von Schützenberger und von Otto beschriebenen *zweiten Modification des Pentachlorbenzols* ausführlich geschildert.

A. Laubenheimer (5) hat durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol das von Griess (6) aus Dinitrobenzol dargestellte *Chlornitrobenzol* $C_6H_4Cl(NO_2)$ vom Schmelzp. 46° (7) erhalten. Zur Reindarstellung des letzteren schüttelt man das Rohproduct mit Wasser und Natronlauge, destillirt mit Wasserdämpfen und kühlt das weingelb gefärbte Destillat auf 0° ab, wobei es größtentheils erstarrt. Durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man zolllange, schwach gelblich gefärbte Krystalle. — Die beiden anderen Chlornitrobenzole vom Schmelzp. 15° und 83° erhielten Riche (8) sowie Jungfleisch (9) durch Nitriren von Chlorbenzol und es entstehen demnach bei Eintritt der Nitrogruppe in Chlorbenzol ganz andere Producte, als bei Eintritt von Chlor in Nitrobenzol.

O. N. Witt (10) erhielt aus dem von Ihm (11) beschriebenen Dichlornitranilin (aus gechlortem und dann nitrirtem Acetanilid)

(1) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 341. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1873, 331. — (4) Jahresber. f. 1872, 359; f. 1873, 353. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1765. — (6) Jahresber. f. 1866, 457. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 367. — (8) Jahresber. f. 1861, 614. — (9) Jahresber. f. 1868, 343. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1604. — (11) Dieser Bericht: Amine, aromatische.

durch Behandlung mit Salpetrigsäureäther *Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$. Es bildet lange, seideglänzende, oft büschelig vereinigte Nadeln, schmilzt bei 47.5° und siedet unter geringer Zersetzung gegen 240° . Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig.

A. Laubenheimer (1) machte Mittheilung über die *Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol* vom Schmelzp. 54.5° (2). Erwärmt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge, so tritt eine lebhafte, jedoch nicht stürmische Reaction ein und bei nachherigem Erkalten scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse aus, welche wesentlich aus *Tetrachloroxazobenzol* $(C_6H_3Cl_4)_2N_2O$ besteht. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Alkohol nach und kocht mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher die Azoverbindung löst und ein braunes Pulver (3) zurückläßt. Aus der dunkelroth gefärbten Lösung erhält man durch Erkaltenlassen und theilweises Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nahezu reines Tetrachloroxazobenzol, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in bräunlichrothen kleinen Nadeln. Es löst sich in Chloroform, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in längeren Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich; die Lösung besitzt eine rothe Farbe. Es schmilzt bei 141° . — Gießt man die von dem rohen Tetrachloroxazobenzol abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so sammelt sich am Boden des Gefäßes eine dunkelgefärbte dicke Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von *Dichloranilin* $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ (Schmelzp. 49.5°) (4) und Chlornitrophenol besteht. Man trennt beide durch Behandlung mit Natronlauge. Das aus dem reinen Natriumsalze abgeschiedene *Chlornitrophenol* $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ krystallisirt aus der heißen wässrigen Lösung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1600. — (2) Jahresber. f. 1868, 347. — (3) Die Reindarstellung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da er nicht krystallisirt. Er löst sich in Schwefelsäure mit tief indigblauer Farbe, welche Färbung beim Stehen oder Eingießen der Lösung in Wasser verschwindet. — (4) Jahresber. f. 1868, 348 u. 735.

latten Nadeln, schmilzt bei 86° und ist mit Wasser leicht flüchtig. Das *Natriumsalz* $C_6H_5Cl(NO_2)(ONa)$ des glänzende, carminrothe Nadeln. Das *Silbersalz* $C_6H_5Cl(NO_2)(OAg)$ fällt auf Zusatz von salpeters. Silber zu der Natriumsalzes als zinnoberrother Niederschlag aus, löslich aus heißem Wasser in kleinen, glänzenden, feinen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich. Dieses Bromnitrobenzol ist demnach sehr wahrscheinlich identisch mit dem von *Saunders* (1) beschriebenen Chlornitrophenol (Siedep. 86 bis 87°). — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Bromnitrobenzol beim Erhitzen damit auf 200° ein und es krystallisirt in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper (2)).

denburg (3) stellte *Brombenzol* (4) durch Behandlung von Phenol mit Phosphorbromid dar. Die Reindarstellung von Brombenzol und Trennung desselben vom Phenol gelingt durch vielfach wiederholte Rectification und oftmaliges Waschen mit Kali. Siedep. 154° . Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 1.519$. Behandlung mit Natrium und feuchter Kohlensäure wurde Brombenzol (5) übergeführt (6).

Strohmayer und *E. Mager* (7) haben Ortho- und Parabromnitrobenzol durch Nitrirung von Brombenzol nach den Angaben von *Strohmayer* und *Walker* (8) dargestellt. Beide Bromnitrobenzole lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich voneinander trennen. Das *Orthobromnitrobenzol* bildet gelbliche, durchsichtige spießförmige Krystalle, schmilzt bei 41.5° und siedet bei 261° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das *Parabromnitrobenzol* krystallisirt in langen, fast haarfeinen Nadeln und ist in kaltem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 126 bis 127° und siedet unzersetzt bei 250° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Monatsh. f. Chem. u. Phys. 1869, 481. — (3) Dieser Bericht: *Amine, aromatische*. *Monatsh. f. Chem. u. Phys.* 1874, 1685. — (4) *Jahresber. f. 1861*, 615; *f. 1862*, 615. — (5) *Jahresber. f. 1866*, 341. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 360. *Monatsh. f. Chem. u. Phys.* 1874, 1175. — (8) *Jahresber. f. 1872*, 638.

A. Rinne und Th. Zincke (1) haben vergeblich versucht, das von Griess (2) dargestellte *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° in ein Dinitrobrombenzol überzuführen. Es gelang auch nicht, das Brom gegen OH oder NH_2 auszutauschen.

C. Wurster und U. Grubenmann (3) haben aus dem von Hübner und Retschy (4) aus Acetanilid dargestellten Bromnitroanilin durch Behandlung mit Salpetrigsäureäther das *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° (5) erhalten. 400 g Acetanilid lieferten 90 g Bromnitrobenzol. Aus diesem Bromnitrobenzol haben Wurster und Grubenmann durch Reduction, Ueberführung des erhaltenen Bromanilins (6) in das Diazopbromid und Zersetzung desselben mit Alkohol das von Meyer und Stüber (7) beschriebene *Metadibrombenzol* vom Siedep. 214 bis 220° dargestellt. Die Ausbeute an letzterem ist verhältnismässig sehr gut, doch entstehen daneben auch höher siedende Producte, wahrscheinlich Tribrombenzol. In einer Kältemischung von -27° erstarrte das Dibrombenzol nicht. Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. wirkte in der Kälte darauf nicht ein, aber beim Kochen damit entstand das bei 61° schmelzende *Dibromnitrobenzol*. Letzteres wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das *Bromnitroanilin* vom Schmelzp. 150° (8) übergeführt. Bezüglich der daraus sich ergebenden Folgerungen vgl. diesen Bericht S. 378.

Aus einer Mittheilung von V. Meyer (9) ergibt sich, daß das flüssige *Dibrombenzol*, welches Riese (10) neben dem festen Dibrombenzol beim Bromiren von Benzol erhielt, verschieden ist von dem von Meyer und Stüber (11) aus Dibromanilin dargestellten. Die Angabe von Riese, daß das durch Einwirkung von Brom auf Benzol erhaltene flüssige Dibrombenzol in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 870. — (2) Jahresber. f. 1866, 457. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 416. — (4) Jahresber. f. 1873, 707. — (5) Jahresber. f. 1873, 855. — (6) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (7) Jahresber. f. 1871, 446. — (8) Jahresber. f. 1873, 696. — (9) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1560. — (10) Jahresber. f. 1869, 388. — (11) Jahresber. f. 1871, 446; f. 1872, 860.

Kälte erstarre, bezieht sich auf ein noch festes Dibrombenzol gelöst enthaltendes Product, denn wenn man dasselbe innerhalb einer Kältemischung wiederholt absaugt, so erhält man schliesslich neben festem ein flüssiges Dibrombenzol, welches auch in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis nicht mehr erstarrt (1). Als Unterschied der beiden Dibrombenzole ist hervorzuheben, daß das Dibrombenzol von Meyer und Stüber sich in rauchender Salpetersäure erst beim Erwärmen löst und dabei ein sogleich festes, bei 60 bis 61° schmelzendes Mononitroderivat liefert, während das Riese'sche sich in rauchender Salpetersäure unter starker spontaner Erwärmung löst und neben einem Oel ein bei 58° schmelzendes Nitroderivat liefert. Die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole ergibt sich namentlich aus der von P. Groth und C. Bode wig ausgeführten krystallographischen Untersuchung der aus beiden dargestellten Dibromnitrobenzole. Das *Dibromnitrobenzol* von Meyer und Stüber (Schmelzp. 60 bis 61°) krystallisirt triklin. Axenverhältniß: a (Brachydiag.): b (Makrod.): $c = 0.8870 : 1 : 1.6960$. Winkel der drei Axenebenen: $A = 66^{\circ}32'$, $B = 97^{\circ}12'$, $C = 89^{\circ}1'$. Winkel der Axen: $\alpha = 66^{\circ}28'$, $\beta = 97^{\circ}25'$, $\gamma = 92^{\circ}4'$. Die Krystalle sind vierseitige, fast rechtwinkelige kleine Prismen. Die Flächen $\infty\bar{P}\infty.\infty\check{P}\infty.OP$ sind vorherrschend. Sehr schmal treten auf $\infty,P.\infty P,$ und selten P' . Es ist der Winkel von $\infty\bar{P}\infty : \infty\check{P}\infty = 90^{\circ}59'$; $\infty\bar{P}\infty : \infty,P = 136^{\circ}30'$; $\infty,P\infty : \infty,P = 134^{\circ}15'$; $\infty P\infty : \infty P,$ = $135^{\circ}43'$; $\infty\check{P}\infty : \infty P,$ = $133^{\circ}18'$; $\infty\bar{P}\infty : OP = 97^{\circ}12'$; $\infty\check{P}\infty : OP = 66^{\circ}32'$; $P' : \infty\bar{P}\infty = 130^{\circ}57'$; $P' : \infty\check{P}\infty = 101^{\circ}23'$ appr.; $P' : OP = 130^{\circ}13'$. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die Polarisationsrichtungen stehen auf allen verticalen Flächen geneigt gegen die Axe c . Das *Dibromnitrobenzol* von Riese (Schmelzp. 58°) krystallisirt monoklin und bildet tafelförmige Krystalle der Comb. $OP.\infty P.\infty P\infty$. Die matten Flächen gestatteten nur approximative Messungen, welche ergaben: $\infty P : \infty P = 59^{\circ}0'$; $OP : \infty P\infty = 101^{\circ}29'$; $OP : \infty P =$

(1) Jahresber. f. 1872, 354.

95°15'. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; durch eine Spaltungsplatte nach $\infty P \infty$ sind beide Axen, einen scheinbaren Winkel von ca. 80° bildend, sichtbar. Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$ vollkommen, nach $(\infty P \infty)$ deutlich.

C. Wurster und E. Nölting (1) haben das von Mayer (2) und von Körner (3) beschriebene *Tetrabrombenzol* vom Schmelzp. 98·5° dargestellt durch Ueberführen von Tribromanilin (aus Anilin und Bromwasser) in das Diazoperbromid und Zersetzen desselben mit absolutem Alkohol. Dabei entsteht noch das von Stüber (4) beschriebene Tribrombenzol, von dem man das Tetrabrombenzol durch Fractioniren und Umkrystallisiren trennt. Dasselbe Tetrabrombenzol entsteht auch bei Behandlung des bei 117° schmelzenden Tetrabromanilins (5) mit Salpetrigäther. Es enthält wahrscheinlich die Bromatome an den Plätzen 1, 2, 4, 6.

Ad. Baeyer (6) machte Mittheilung über *Nitrosobenzol* $C_6H_5(NO)$. Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol im Verhältniss von je 1 Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung farbloser Krystalle (wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür) grün und nimmt einen senföartigen Geruch an. Durch Ueberdestilliren der abfiltrirten Lösung mit Wasserdampf erhält man eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz nicht isolirt werden kann, weil ein Theil mit dem Benzol überdestillirt, während der Rest sich zu zersetzen scheint. Die grüne Flüssigkeit liefert mit Zinn und Salzsäure Anilin und beim Kochen mit essigs. Anilin reichliche Mengen von Azobenzol, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass darin Nitrosobenzol enthalten ist, das nach folgender Gleichung entstanden sein kann :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1564. — (2) Jahresber. f. 1866, 558. — (3) Jahresber. f. 1866, 578. — (4) Jahresber. f. 1871, 447. — (5) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1638.

Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch der Flüssigkeit nicht. Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper unter gelbrother, concentrirte Schwefelsäure unter intensiv rothvioletter Färbung. Daß bei der Bildung des Nitrosobenzols das als Lösungsmittel dienende Benzol sich nicht an der Reaction betheiligt, wurde dadurch constatirt, daß die beschriebenen Versuche eben so bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verlaufen. Auch das Brom ist unwesentlich, da NOCl auf Quecksilberdiphenyl genau eben so einwirkt. Zu diesem Versuche eignet sich die Verbindung $\text{SnCl}_4 + 2\text{NOCl}$ (1) vorzüglich. Sie löst sich unzersetzt in geringer Menge in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Um damit Nitrosobenzol darzustellen, giebt man eine Auflösung desselben zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, bis ein weiterer Zusatz die entstandene grüne Farbe in braun umändert. Die Wirkung ist glatter als die des NOBr, indessen geht dabei ein Theil des Quecksilberphenyls verloren, da das Zinnchlorid ebenfalls darauf einwirkt.

Die Frage nach der *Constitution des Dinitrobenzols vom Schmelzp. 86°* hat mehrere hierauf bezügliche Untersuchungen veranlaßt. Die von H. Salkowski (2), C. Wurster (3), H. Salkowski und G. Rehs (4), C. Wurster und U. Grubenmann (5), C. Wurster und G. Ambühl (6) gewonnenen Resultate weisen darauf hin, daß das seither als 1,4 Derivat betrachtete Dinitrobenzol als 1,3 Derivat aufzufassen ist. Es wurden die nachgenannten Verbindungen in der gegebenen Reihenfolge in einander übergeführt durch Reactionen, welche in dem in Klammern Beigefügten angedeutet sind :

(1) Jahresber. f. 1863, 165. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 42, 378 u. 588. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 148. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 370. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 416. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 213.

I. Salkowski.

Nichtflüchtiges Nitrophenol,
 Nitroanisol (Nitrophenolsilber u. CH_3J),
 Amidoanisol (Sn und HCl),
 Diazoanisolperbromid,
 Bromanisol (Destillation mit Kalk) (1),
 Cresolmethylether (Na und CH_3J),
 Anissäure (Eisessig und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

III. Salkowski und Rehs.

β -Dinitrophenol,
 β -Dinitroanisol (Silbersalz u. CH_3J),
 β -Dinitranilin (Erhitzen mit NH_3),
 Dinitrobenzol, Schmelzp. 86° (Alkohol u. N_2O_5).

II. Wurster.

Dinitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 [1] \\ \text{NO}_2 [3] \\ \text{CH}_3 [6] \end{Bmatrix}$,
 Dinitrobenzoesäure (Oxydation mit HNO_3),
 Phenylendiamin, Schmelzp. 63° (Sn und HCl) (2).

IV. Wurster und Grubenmann.

Bromnitrobenzol, Schmelzp. 56° ,
 Bromanilin (Sn und HCl),
 Brombenzolperbromid,
 Dibrombenzol, Siedep. 214 bis 220° .

I. Da das nichtflüchtige Nitrophenol dieselbe Stellung wie die Anissäure, d. h. 1, 4 besitzt, ersterem aber das Nitranilin vom Schmelzp. 146° entspricht, so kann das Dinitrobenzol, das durch Reduction das bei 108° schmelzende Nitranilin liefert, kein 1, 4 Derivat sein. Dasselbe Resultat ergiebt sich auch daraus, daß das α -Dinitrophenol (3), dessen Zusammenhang mit Dinitrobenzol außer Zweifel steht, aus beiden Nitrophenolen durch Nitrierung entsteht. — II. Das Dinitrotoluol entsteht sowohl durch weiteres Nitrieren von Paranitrotoluol als Orthonitrotoluol; seine Constitu-

tion ist demnach $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 [1] \\ \text{NO}_2 [2] \\ \text{NO}_2 [4] \end{Bmatrix}$ oder, was dasselbe ist $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 [1] \\ \text{NO}_2 [3] \\ \text{CH}_3 [6] \end{Bmatrix}$

Daraus entsteht nun dasselbe Phenylendiamin, welches man bei Reduction des Dinitrobenzols erhält. — III. Da es nur ein Dinitrophenol mit 1, 4 Stellung der Nitrogruppen geben kann, so müßte, wenn das aus α -Dinitrophenol darstellbare Dinitrobenzol 1, 4 wäre, das β -Dinitrophenol (4) die Nitrogruppen in einer anderen gegenseitigen Stellung enthalten und folglich ein anderes Dinitrobenzol geben. Nun entsteht aus β -Dinitrophenol das-

(1) Auch das durch Bromiren von Anisol erhaltene Bromanisol liefert nach diesem Verfahren Anissäure, wobei jedoch noch eine isomere Säure zu entstehen scheint. — (2) Dabei spaltet sich CO_2 ab. — (3) Jahresber. f. 1872, 399 — (4) Daselbst.

selbe Dinitrobenzol wie aus α -Dinitrophenol, und kann demnach das Dinitrobenzol kein 1,4 Derivat sein. Aus der 1,3 Stellung der gewöhnlichen (Meta)Amidobenzoësäure folgt, daß das Griefs'sche (1) Phenylendiamin und damit auch das flüchtige Nitrophenol die 1,2 Stellung besitzt. Da dieses nun beim weiteren Nitriren zwei verschiedene Dinitrophenole giebt, welche beide in dasselbe Dinitrobenzol überführbar sind, so muß die gegenseitige Lage der Nitrogruppen 1,3 sein. — IV. Das Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° entsteht nach Griefs (2) aus Dinitrobenzol durch Ersetzung einer Nitrogruppe durch Brom und das aus diesem Bromnitrobenzol entstehende Dibrombenzol wurde von Wurster (3) in Metabrombenzoësäure und Isophtalsäure übergeführt. — V. Wurster und Ambühl haben ferner nachgewiesen, daß bei Destillation der Diamidobenzoësäure aus Dinitrobenzoësäure vom Schmelzp. 202° (4) mit Baryt dasselbe bei 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht, welches Wurster (s. o.) aus der bei 179° schmelzenden Dinitrobenzoësäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt. Es liefern also zwei verschiedene Dinitrobenzoësäuren dasselbe Phenylendiamin vom Schmelzp. 63° und kann dieses daher nicht der Parareihe angehören und somit auch nicht das Dinitrobenzol, aus dem es entsteht.

A. Rinne und Th. Zincke (5) fanden, daß beim Eingießen (6) von Benzol in eine Mischung gleicher Volume von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und kurzem Kochen der Mischung neben dem schon lange bekannten Metadinitrobenzol (früher Paradinitrobenzol) auch *Orthodinitrobenzol* vom Schmelzp. 117 bis 118° und *Paradinitrobenzol* vom Schmelzp. 171 bis 172° entsteht. Beim Umkrystallisiren des gewaschenen und abgepressten rohen Nitroproductes aus Alkohol scheidet sich zuerst die Hauptmenge des Metadinitrobenzols aus. Bleiben die Mutterlaugen einige Zeit stehen, so setzen sich bald krystallinische

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1867, 609. — (3) Jahresber. f. 1873, 354. — (4) Vgl. diesen Bericht: Säuren, aromatische. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 869 u. 1872. — (6) Dabei wurde nicht gekühlt.

Krusten ab, aus denen man durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol, worin das Metadinitrobenzol leicht löslich ist, das Paradinitrobenzol rein erhält. Das danach noch vorhandene Orthodinitrobenzol reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure (gewöhnliche 25procentige Acet. concentr.). — Das *Orthodinitrobenzol* krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, meist undurchsichtigen Nadeln, aus verdünnter Essigsäure in gezackten, aus Aggregaten kleinerer Krystalle bestehenden Nadeln, die häufig feder- oder fächerartig zusammenwachsen und dadurch gestreifte Blättchen bilden. Aus der Lösung in Alkohol, Benzol oder Chloroform kann es in gut ausgebildeten tafelförmigen Blättchen erhalten werden. Es schmilzt bei 117 bis 118° und sublimirt in höherer Temperatur in farrenkrautartig verzweigten Blättchen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst es sich weniger leicht als die Metaverbindung. In heissem Wasser löst es sich in geringer Menge. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure liefert es das Griefs'sche (1) *Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2$ vom Schmelzp. 99°. Bei Behandlung der Lösung in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff entsteht wenig *Nitranilin* vom Schmelzp. 70 bis 71° (2). Der bei Weitem grösste Theil wird hierbei in einen Körper verwandelt, welcher in heissem Wasser schwer löslich ist, daraus in gelblichen, über 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt und neben Stickstoff noch Schwefel enthält. Das Nitranilin lässt sich leicht davon durch Lösen in heissem Wasser und Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen trennen. — Das *Paradinitrobenzol* krystallisirt aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in fast farblosen, fächerförmig aneinander gereihten grossen Nadeln, bei raschem Erkalten in kleineren glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 171 bis 172° und sublimirt leicht in farblosen glänzenden Nadeln. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heissem bedeutend leichter. In Aether, Benzol

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1872, 637. Das aus Orthobromnitrobenzol dargestellte Nitranilin schmilzt nach Rinne und Zincke nicht bei 66°, wie früher angegeben wurde, sondern bei 71°.

und Chloroform löst es sich ziemlich leicht, fast nicht in Wasser. Bei Behandlung mit Schwefelammonium liefert es ohne Nebenproducte *Nitranilin* (1) vom Schmelzp. 146° , bei Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 140° schmelzende *Phenylendiamin* (2).

Nach A. Engelbrecht (3) entstehen beim Nitriren von krystallisirtem Parachlortoluol zwei *Nitroparachlortoluole*, von denen das eine bei 8 bis 9° , das andere bei 34 bis 35° zu schmelzen scheint.

Nach E. A. Grete (4) giebt *Metabromtoluol* vom Siedepunkt 183.5° (Orthobromtoluol nach Wroblevsky) bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Product, das gegen -7° Krystalle absetzt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 103 bis 104° schmelzen. Sie scheinen keine Mononitroverbindung zu sein und scheinen auch keine mit Wasserdampf flüchtige Amidoverbindung zu geben. Das Gemisch der Nitroverbindungen gab ein mit Wasserdampf flüchtiges und flüssiges *Metabromtoluidin* (5). — Aus diesen Angaben schließt E. Wroblevsky (6), unter Hinweis auf Seine (7) früheren Versuche, daß das von Grete benutzte Metabromtoluol wahrscheinlich Dibromtoluol enthalten habe.

Nach A. Kekulé (8) kann aus Orthotoluidin (9) mit großer Leichtigkeit *Orthojodtoluol* (10) erhalten werden, das bei 205 bis 205.5° siedet (211° , wenn der ganze Quecksilberfaden in Dampf). Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht die bei 156 bis 157° schmelzende *Orthojodbenzoesäure*, die beim Schmel-

- (1) Jahresber. f. 1854, 401; f. 1855, 542; f. 1860, 349; f. 1863, 421. —
 (2) Jahresber. f. 1863, 422. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 797. —
 (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 795. — (5) Dieser Bericht: Amine, aromatische. —
 (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1063. — (7) Jahresber. f. 1870, 528. —
 (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1007. — (9) Das Orthotoluidin war nach der von Schad (Jahresber. f. 1873, 708) angegebenen Methode gereinigt. —
 (10) Das von Körner (Jahresber. f. 1869, 679) aus nitrirtem festem Bromtoluol dargestellte Orthojodtoluol ist wohl ein Gemenge, da nach Wroblevsky (Jahresber. f. 1870, 527) beim Nitriren von festem Bromtoluol zwei isomere Nitroderivate entstehen. Ueber Orthojodtoluol vgl. ferner: Jahresber. f. 1872, 363.

zen mit Kali Salicylsäure erzeugt. Aus diesem Jodtoluol kann zwar nicht, oder wenigstens nicht vortheilhaft, durch die von Kekulé (1) angegebene synthetische Methode, aber doch nach der Methode von Wurtz (2) *Orthotoluylsäure* vom Schmelzpunkt 102.5° erhalten werden.

C. Wurster (3) hat *Dinitrotoluol* durch Oxydation mit Salpetersäure (4) in die von Tiemann und Judson (5) beschriebene *Dinitrobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 179° überführt und daraus durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure *Phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 63° dargestellt (6). Bei der Amidirung der Dinitrobenzoësäure spaltet sich gleichzeitig CO_2 ab.

Th. Zincke (7) theilte eine in Gemeinschaft mit Weber ausgeführte Untersuchung mit über die *beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser entstehenden Producte* (8). Bei dieser Reaction entsteht zunächst das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$, das durch Verlust von HCl in den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ oder durch weitere Einwirkung von Benzylchlorid in das Chlorid $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}$ übergehen kann. Letzteres zeigt dann seinerseits wieder dieselben Reactionerscheinungen. Durch Einwirkung des Wassers auf die Chloride entstehen dann die zugehörigen Alkohole und Aether. Bei Destillation des durch einen Wasserdampfstrom von unzersetztem Benzylchlorid befreiten Rohproductes unter gewöhnlichem Luftdruck treten hauptsächlich Salzsäure, Wasser, Benzylchlorid, *Benzyltoluol* und harzige oder dickflüssige Kohlenwasserstoffe auf, welche bei weiterer Erhitzung *Anthracen* und Toluol neben geringen Mengen anderer Substanzen geben. In dem Rohproduct selbst ist kein Anthracen und kein Benzyltoluol enthalten; beide werden erst bei der Destillation gebildet.

(1) Jahresber. f. 1866, 840. — (2) Jahresber. f. 1869, 552. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 148. — (4) Wurster bewirkte die Oxydation des Dinitrotoluols durch mehrstündiges Erhitzen von höchstens 1 g Dinitrotoluol mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160° . — (5) Jahresber. f. 1870, 688. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 878. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 276. — (8) Jahresber. f. 1866, 592; f. 1872, 425.

Bei Destillation des Rohproductes im Vacuum ist die Zersetzung des Chlorides $C_{14}H_{13}Cl$ weniger energisch. Die Salzsäureentwicklung ist geringer; Wasser, Benzylchlorid und Benzyltoluol, sowie die harzigen Kohlenwasserstoffe werden reichlich gebildet. Letztere erhält man als colophonumartige Massen, welche unter 100° schmelzen, im Vacuum unzersetzt sieden, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sich aber sofort in Anthracen und Toluol spalten. Das Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ siedet im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 204 bis 206° und liefert bei Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck Salzsäure, Benzylchlorid, Benzyltoluol und einen Rückstand, der später Anthracen und Toluol giebt. In geringer Menge bildet sich noch bei Destillation des Rohproductes ein unter 20 bis 30 mm Druck bei 264 bis 267° siedender Kohlenwasserstoff, ein fester niedriger schmelzender Kohlenwasserstoff, *Bittermandelöl* und *Anthrachinon*. Das bei diesen Zersetzungen entstehende Benzyltoluol liefert bei Oxydation α -Benzoylbenzoësäure und in kleiner Menge eine zweite Säure, welche β -Benzoylbenzoësäure (1) zu sein scheint.

E. Weber und Th. Zincke (2) untersuchten die bei Einwirkung von *Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol* neben Benzyltoluol (3) entstehenden Producte. Diese bestehen im Wesentlichen aus mehrfach benzylirten Toluolen oder diesen Körpern nahestehenden Kohlenwasserstoffen; in kleinerer Menge enthalten sie noch *Anthracen* und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche höchst wahrscheinlich mit dem Toluol in keiner Beziehung stehen, sondern sich nur aus dem Benzylchlorid bilden. Das Rohproduct, wie es aus dem Reactionsgemisch nach dem Abdestilliren der Benzyltoluole erhalten wird, ist ein dickes bräunliches Oel von schwachem Geruch, das bei etwa 320° zu sieden beginnt und bis gegen 500° unter Hinterlassung eines geringen theerigen Rückstandes überdestillirt werden kann. Die Trennung der Producte geschah durch fractionirte Destilla-

(1) Jahresber. f. 1878, 639. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1153. —

(3) Jahresber. f. 1871, 437.

tion. Aus den zwischen 320 und 380° siedenden Fractionen schied sich Anthracen aus und das von diesem abgegossene flüssige Product bestand hauptsächlich aus Benzyltoluol. Von 380 bis 420° ging die Hauptmenge des Materials als dickflüssiges Oel über. Oberhalb 420° destillirte nur eine verhältnißmäßig geringe Menge, von welcher die letzten Antheile breiförmig erstarrten. Aus der Fraction 380 bis 420° liefs sich leicht und in großer Menge ein bei 392 bis 396° siedender Körper abscheiden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}$ entsprach. Derselbe bildete eine schwach aromatisch riechende, ölige, fluorescirende Flüssigkeit von 1.049 spec. Gew. und färbte sich am Licht dunkler. Durch starkes Abkühlen liefs sich nichts Festes abscheiden. Bei einem Drucke von 30 bis 40 mm lag der Siedepunkt bei etwa 280 bis 285°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol war die Substanz leicht löslich. Mit Pikrinsäure verband sie sich nicht. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstanden harzige, nicht zu reinigende Nitroproducte. Beim Durchleiten der Dämpfe durch ein glühendes Rohr trat Spaltung ein in Wasserstoff, Toluol, Anthracen und einen mit letzterem isomeren Kohlenwasserstoff. Der Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ besteht aus mindestens zwei, wahrscheinlich aber aus drei isomeren Modificationen, insofern bei Oxydation daraus drei verschiedene Säuren erhalten wurden. Zwei derselben besitzen die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_4$, sind also als isomere Dibenzoylbenzoesäuren $(C_6H_5-CO)_2C_6H_3-CO_2H$ oder als Säuren von der Formel $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H$ aufzufassen, die dritte entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ und ist vielleicht $C_6H_5-CO-C_6H_3(CO_2H)_2$ oder $CO_2H-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H$; sie ist entweder aus einer der ersteren Säuren durch Wegoxydation von C_6H_5 entstanden, oder leitet sich von einem besonderen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ ab. Letztere Säure schmilzt nicht und bildet ein leicht lösliches Baryumsalz. Die als *α-Dibenzoylbenzoesäure* bezeichnete Säure $C_{21}H_{14}O_4$ ist harzartig, schmilzt bei 80 bis 82° und liefert nur schlecht charakterisirte, unkrystallisirbare, zum Theil harzige Derivate. Die *β-Dibenzoylbenzoesäure* krystallisirt in kleinen Nadelchen, welche bei 210 bis 212° schmelzen, ist in Wasser

fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Ihre Verbindungen sind fast alle schwer löslich. Der *Aethyläther* krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 106·5 bis 107° schmelzen. Bei trockener Destillation des Baryumsalzes der α -Säure trat tiefergehende Zersetzung ein und beim Schmelzen der α -Säure mit Kali trat der Geruch nach Diphenyl auf, es entstand viel Benzoësäure und in geringer Menge eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, welche wie die oben erwähnte Säure von gleicher Zusammensetzung unschmelzbar, aber nicht damit identisch ist. Neben den erwähnten Säuren entstehen bei Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ in beträchtlicher Menge Ketone und ferner Kohlensäure, Essigsäure und Benzoësäure. Die Ketone konnten nicht von einander getrennt werden. Nach gehöriger Reinigung wurde eine zähe honiggelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$ erhalten. Dieses Product war in Alkohol und Aether leicht löslich und destillirte bei 30 bis 40 mm Druck zwischen 300 und 305°. Bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck trat tief gehende Zersetzung ein, wobei neben kleinen Mengen von Wasser, Toluol, Bittermandelöl und *Anthrachinon* eine große Menge von Anthracen und ein mit diesem isomerer Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ entstand. Letzterer ist identisch mit dem aus dem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ beim Erhitzen sich bildenden. Er ist in Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Anthracen und kann hierdurch von diesem getrennt werden. Er bildet kleine glänzende Blättchen von gelblicher Farbe, welche bei 133·5° bis 134·5° schmelzen und sich nur schwierig sublimiren lassen. Bei Behandlung der Lösung in heisser Essigsäure mit Chromsäure wird er glatt und ohne Nebenproducte in ein Chinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt, das aus Alkohol oder Essigsäure in langen, weissen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon schmilzt bei 211 bis 212°, giebt bei stärkerem Erhitzen kaum ein Sublimat, ist in concentrirter Schwefelsäure löslicher als das Anthrachinon und liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat und wenig Wasser eine blaue Masse. — Die oberhalb 420° siedenden Antheile des Rohproductes enthalten Kohlenwasserstoffe $n(C_7H_8)$, die nicht unzersetzt flüchtig

sind und beim Erhitzen Anthracen und Toluol liefern. Auch das in den ersten Fractionen enthaltene Anthracen entsteht aus einem solchen Kohlenwasserstoff. Diese bilden sich aus nC_7H_7Cl durch Austritt von $nHCl$.

P. Jannasch (1) machte weitere Mittheilungen über das *Paradimethylbenzol* (*Paraxylo*l) $C_6H_4(CH_3)_2$ (2). Bei der Darstellung desselben durch Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol vom Schmelzp. 28.5° und Methyljodid ist Aether als Verdünnungsmittel zu vermeiden, da unter diesen Umständen die Reaction äußerst heftig und die Ausbeute sehr gering ist. In Benzollösung dagegen tritt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur ein, vollendet sich aber dann in verhältnißmäßig kurzer Zeit, weshalb es gut ist, nicht mehr als 50 g Bromtoluol auf einmal zu methylieren. Die Ausbeute beträgt nie über $\frac{1}{5}$ des angewandten Bromtoluols; es entsteht ziemlich viel Ditolyl dabei. Das reine Paraxylo^ll schmilzt bei 15° und siedet bei 136 bis 137° . Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure vom Schmelzp. 173° . Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bilden sich die bereits von Glinzer und Fittig (3) beschriebenen zwei *Dinitroparaxylole* $C_8H_8(NO_2)_2$ vom Schmelzp. 93 und 125° . Dabei entsteht nach Jannasch jedoch sogleich ein festes Product, während Glinzer und Fittig ein Oel erhielten, aus dem erst später die Dinitroverbindungen auskrystallisirten. Zur Darstellung von *Monobromparaxylo*l C_8H_9Br versetzt man Paraxylo^ll unter guter Abkühlung tropfenweise mit Brom, kocht das gewaschene Product mit alkoholischem Schwefelkalium und rectificirt. Es siedet bei 199.5 bis 200.5° und erstarrt beim Abkühlen zu glänzenden Blättern oder Tafeln, die bei 10° schmelzen. Bei Oxydation desselben mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht nach P. Jannasch und A. Dieckmann (4) die bei 203.5 bis 204° schmelzende *Parabromtoluylsäure* (5). Besondere Ver-

(1) Ann. Chem. Pharm. **131**, 79. — (2) Jahresber. f. 1865, 537; f. 1871, 453. — (3) Jahresber. f. 1865, 537. — (4) Ann. Chem. Pharm. **131**, 83. — (5) Dieser Bericht: Säuren, aromatische.

suche ergaben, daß daneben keine isomere Säure entstand, wodurch das beschriebene Bromparaxylol sich als ein einheitliches Product charakterisirt. Beim Nitriren des Bromparaxylols entsteht eine Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle ausscheiden. Durch Abpressen und Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln.

C. Engler und H. Bethge (1) haben das *Bromäthylbenzol* (*Phenylbromäthyl*) $C_6H_5-CHBr-CH_3$ dargestellt durch Einleiten von Bromwasserstoff in kalt gehaltenen Acetophenonalkohol (2), dem zur Aufnahme des bei der Reaction gebildeten Wassers etwas geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt war. Das durch Schütteln mit Wasser von überschüssiger Bromwasserstoffsäure befreite Product ist eine braungelb gefärbte Flüssigkeit, die sich nicht ohne erhebliche Zersetzung destilliren läßt, an der Luft raucht und sich allmählich dunkler färbt. Es ist identisch mit dem Bromäthylbenzol, welches Radziszewsky (3) durch Versetzen von auf 140 bis 150° erhitztem Aethylbenzol mit Brom und Berthelot (4) durch langsames Einleiten von Bromdämpfen in siedendes Aethylbenzol erhielt. Durch vergleichende Versuche haben sich Engler und Bethge überzeugt, daß bei letzterem Verfahren so gut wie kein Dibromstyrol entsteht, das bei Anwendung der ersteren Methode in bedeutenden Mengen auftritt, so daß das Einleiten von Bromdämpfen zu empfehlen ist. Das aus Acetophenonalkohol und aus Aethylbenzol dargestellte Bromäthylbenzol lieferte bei Ersatz des Broms durch Hydroxyl wieder den secundären Aethylbenzolalkohol $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$. — Das *Chloräthylbenzol* $C_6H_5-CHCl-CH_3$, welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in kalt gehaltenen und mit Chlorcalcium versetzten Acetophenonalkohol erhält, läßt sich nach dem Waschen und Trocknen noch mit Vortheil durch Destillation reinigen. Es zersetzt sich dabei viel weniger als die Bromverbindung. Der zwischen 190

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1125. — (2) Jahresber. f. 1871, 462. — (3) Jahresber. f. 1878, 358. — (4) Jahresber. f. 1868, 877.

und 200° übergehende Theil ist eine anfangs gelbe, nach einiger Zeit sich bräunende Flüssigkeit. Der Siedepunkt scheint bei 194° zu liegen. Es ist verschieden von dem von Fittig und Kiesow (1) durch Einwirkung von Chlor auf Aethylbenzol dargestellten Chloräthylbenzol. Das aus Acetophenonalkohol dargestellte Bromid und Chlorid liefert bei Behandlung mit Natrium das Diphenyldimethyläthan $(C_6H_5)_2C_2H_2(CH_3)_2$ (2).

Br. Radziszewski (3) hat nachgewiesen, daß dem *Phenylbromäthyl* (4) die Formel $C_6H_5-CHBr-CH_3$ zukommt, insofern es bei Verseifung des daraus mittelst essigs. Silber dargestellten Aethers den von Emmerling und Engler (5) beschriebenen secundären Aethylbenzolalkohol (6) liefert (s. o.). Beim Erhitzen von Phenylbromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium entsteht *Styrol*, *Metastyrol* und neben anderen nicht näher untersuchten Producten eine kleine Menge eines Nitrils, das mit Aetzkali eine flüssige Säure liefert.

G. Pisati und E. Paternò (7) haben für verschiedene Temperaturen das spec. Gew. des durch Destillation von Cumin-säure mit Kalk dargestellten *Cumols* bestimmt. Es ist bei 0° = 0.87976, bei 25° = 0.85870, bei 50° = 0.83756, bei 75° = 0.81585, bei 100° = 0.79324.

E. Wroblevsky (8) erhielt *Metaäthyltoluol* $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ durch zweitägiges Kochen einer ätherischen Lösung von Aethylbromid und Metabromtoluol (9) (aus gebromtem Paratoluidin) mit Natrium. Das schließlich über Natrium rectificirte Metaäthyltoluol ist eine farblose, bei 158 bis 159° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.869 bei 20°. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es Isophthalsäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäure entstehen zwei *Metaäthyltoluolsulfosäuren*. Das Baryumsalz $(C_9H_{11}.SO_3)_2Ba + 6 H_2O$ der α -Säure ist in Wasser

(1) Jahresber. f. 1869, 418. — (2) Dieser Bericht S. 485. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 140. — (4) Jahresber. f. 1873, 358. — (5) Jahresber. f. 1871, 462. — (6) Dieser Bericht : Alkohole, aromatische. — (7) Gazz. chim. ital. 1873, 551. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1680. — (9) Jahresber. f. 1872, 364.

schwer löslich und bildet grofse, gut ausgebildete Krystalle. Das Baryumsalz der β -Säure ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen.

P. Jannasch und A. Dieckmann (1) stellten das *Paraäthyltoluol* $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ (2) in reinem Zustande dar durch Behandlung eines mit Benzol (3) verdünnten Gemenges von Parabromtoluol und Aethyljodid mit Natrium. Zersetzt man mehr wie 28 bis 30 g Parabromtoluol, so wird dadurch die Ausbeute verhältnismäfsig sehr verringert. Das durch wiederholte Rectification gereinigte Paraäthyltoluol siedet bei 161 bis 162° und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Bei Oxydation mit Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure. Jannasch und Dieckmann überzeugten sich, dafs aus Ihrem Präparat hierbei neben Paratoluylsäure keine isomere Säure entstand. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte liefert das Aethyltoluol zwei isomere *Dinitroparaäthyltoluole* $C_9H_{10}(NO_2)_2$, von denen sich das eine aus dem zuerst entstehenden Oel, beim Trocknen desselben über Schwefelsäure, in klaren monoklinen Säulen oder grofsen Tafeln ausscheidet, während das andere ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel bildet. Das feste Dinitroparaäthyltoluol ist leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem und scheidet sich daraus bei langsamer Krystallisation in sehr grofsen rhomboëderähnlichen, bei 52° schmelzenden Krystallen aus. Beide Dinitroverbindungen geben bei weiterer Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure dasselbe *Trinitroparaäthyltoluol* $C_9H_9(NO_2)_3$, ohne dafs den aus der einen oder der anderen Verbindung erhaltenen Krystallen ein Oel beigemischt wäre, das immer entsteht, wenn man den Kohlenwasserstoff direct mit dem Säuregemisch behandelt. Man verwendet daher zur Darstellung des Trinitroäthyltoluols am Besten eine der Dinitroverbindungen, resp. deren Gemenge. Die Trinitroverbindung schmilzt bei 92°, ist in kaltem Alkohol schwer lös-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1518. — (2) Jahresber. f. 1865, 538. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 387.

lich, weit leichter in kochendem und krystallisirt daraus in kurzen harten, sternförmig gruppirten Prismen.

A. Ladenburg (1) hat nachgewiesen, daß die drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des *Mesitylens* symmetrisch liegen. Dinitromesitylen wurde mit Schwefelammonium in das von Maule (2) entdeckte *Nitromesidin* $C_6H(CH_3)_3(NO_2)(NH_2)$ übergeführt. Letzteres schmilzt bei 72 bis 73° und krystallisirt in großen gelben dicken Prismen, wenn man die geschmolzene Verbindung langsam erkalten läßt. Bei Einwirkung von Acetylchlorid liefert es *Nitroacetylmesidin* und zwar entsteht unter Salzsäureentwicklung mehr davon als der Gleichung :



entspricht. Allerdings wird salzs. Nitromesidin gebildet, aber verhältnißmäßig wenig und dieses wird dem Rohproduct durch warmes Wasser entzogen. Das Nitroacetylmesidin bildet kaum gefärbte seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 188° und destillirt unzersetzt. In warmem, selbst verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch rauchende Salpetersäure oder besser durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure läßt es sich in *Dinitroacetylmesidin* $C_6(CH_3)_3(NHC_2H_5O)(NO_2)_2$ überführen. Letzteres krystallisirt aus heißem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in glänzenden weißen Nadeln, die bei 275° schmelzen. Das daraus durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entstehende *Dinitromesidin* $C_6(CH_3)_3(NH_2)(NO_2)_2$ schmilzt bei 190 bis 192° und ist identisch mit dem von Fittig (3) durch Reduction von Trinitromesitylen erhaltenen. Beim Uebergießen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, erwärmt es sich sehr stark, so daß man diesen nur allmählich zusetzen darf und die Reaction durch Kühlen mäßigen muß. Das entstehende, durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren gereinigte *Dinitromesitylen* $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$ bildet fast farblose

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1133. — (2) Jahresber. f. 1849, 402. —

(3) Jahresber. f. 1866, 609.

glänzende Nadeln, schmilzt bei 86° und ist identisch mit dem von Hofmann (1) entdeckten Dinitromesitylen. — Bei der Darstellung von *Mononitromesitylen* nach den Angaben von Fittig und Storer (2) erhält man nur geringe Ausbeute. Größere Mengen lassen sich gewinnen durch Destillation des bei Verdunstung der letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Dinitromesitylens hinterbleibenden Oeles mit Wasserdampf. Dasselbe Nitromesitylen erhält man auch durch Ueberführung von Dinitromesitylen in Nitromesidin und Behandlung des letzteren mit salpetriger Säure und Alkohol. Es schmilzt bei 42° und siedet bei 255° . Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure liefert es *Amidomesitylen*, das bei 226 bis 227° siedet und bei -15° nicht erstarrt. Das *Platinchloriddoppelsalz* $(C_9H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$ ist in heißem Wasser kaum löslich. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt es in Nadeln mit goldgelbem Schimmer. Das aus der Base durch Acetylchlorid oder durch Erhitzen mit Eisessig dargestellte *Acetylamidomesitylen* $C_9H_{11}(NHC_2H_5O)$ schmilzt bei 213 bis 214° und sublimirt unzersetzt in Nadeln. Es löst sich in Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Trägt man es jedoch in nicht zu concentrirte rauchende Salpetersäure ein und versetzt darauf mit Wasser, so scheidet sich nach und nach *Nitroacetylmesidin* aus, das aus Alkohol in weissen, bei 186 bis 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt und identisch ist mit dem oben erwähnten, aus Nitromesidin durch Acetylierung gewonnenen Nitroacetylmesidin. Es liefert wie dieses beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das *Nitromesidin* vom Schmelzp. 74° . — Daraus ergibt sich, daß die drei dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (3).

(1) Jahresber. f. 1849, 445; f. 1865, 482; f. 1866, 608. — (2) Jahresber. f. 1867, 403. — (3) Seien a und b die zwei durch NO_2 vertretenen Wasserstoffatome in dem direct dargestellten Dinitromesitylen, werde die in b stehende NO_2 -Gruppe durch Behandlung mit H_2S reducirt, so enthält das daraus gewonnene Dinitroamido- und Dinitromesitylen die zwei NO_2 -Gruppen bei a und c. Die Identität der zwei Nitromesitylene beweist die Gleichwerthigkeit der

R. Fittig (1) hat vergeblich versucht, *Allylbenzol* (2) durch Behandlung eines Gemenges von Allylbromid und Monobrombenzol mit Natrium oder Silber darzustellen.

Leitet man, nach Br. Radziszewski (3), Bromdampf in auf 150 bis 160° erhitztes Normalpropylbenzol, so entsteht *Phenylbrompropyl* (4), das sich beim Kochen in Bromwasserstoff und *Allylbenzol* $C_6H_5(C_3H_5)$ (5) zersetzt. Letzteres ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, siedet unter 728 mm Druck bei 164·5 bis 165·5° und besitzt bei 16° ein spec. Gew. = 0·924. Dampfdichte = 4·01. Das *Allylbenzoldibromid* $C_6H_5(C_3H_5Br_2)$, welches man durch Eintröpfeln der berechneten Menge von Brom in das mit Chloroform verdünnte Allylbenzol erhält, krystallisirt aus Alkohol in langen weissen seideglänzenden Nadeln, die bei 65 bis 66° schmelzen. Diesen Körper erhält man auch durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Propylbenzol bei 160°. — Bei Einwirkung von Brom auf Propylbenzol entstehen noch höher siedende Producte, von denen eines bei 220° siedet und die Zusammensetzung $C_6H_5(C_3H_5Br)$ zu besitzen scheint.

Das von A. C. Oudemans jun. (6) durch trockene Destillation von podocarpins. Calcium dargestellte *Carpen* C_9H_{14} (6) ist ein dünnflüssiges, bei 155 bis 157° siedendes Liquidum, welches leichter als Wasser ist und einen an Terpentinöl und

Wasserstoffatome b und c. In der aus Dinitromesitylen dargestellten Mononitroverbindung steht demnach die NO_2 -Gruppe bei a, würde sie in dem direct dargestellten bei b oder c stehen, so würde schon die oben nachgewiesene Identität beider Körper die Gleichheit der Wasserstoffatome a mit b, resp. a mit c feststellen. Steht nun aber auch in dem direct gewonnenen Nitromesitylen das NO_2 bei a, so wird das daraus dargestellte Nitromesidin die Amidogruppe in a, die Nitrogruppe in b oder c enthalten müssen. Da aber dieses Nitromesidin ba resp. ca identisch ist mit dem aus Dinitromesitylen gewonnenen ab, so folgt daraus die symmetrische Lage der Wasserstoffatome b resp. c mit a. — (1) Ann. Chem. Pharm. 173, 182. — (2) Jahresber. f. 1878, 359. — (3) Compt. rend. 79, 1158; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 148. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1878, 358. — (5) Jahresber. f. 1878, 359. — (6) In der im Jahresber. f. 1878, 641 angeführten Abhandlung, die sich auch in J. pr. Chem. [2] 9, 385 findet. — (7) Jahresber. f. 1878, 427.

erinnernden Geruch besitzt. Es löst sich leicht in Alkoholen, Schwefelkohlenstoff und Benzol. An der Luft absorbiert es Sauerstoff und geht in einen harzartigen amorphen Körper ($C_{13}H_{22}O_2$?) über. Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff langsam mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom (1 Mol.), so entwickelt sich Bromwasserstoff und beim Verdunsten hinterbleibt *Monobromcarpen* Br als syrupartige Flüssigkeit, das bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Das bei weiterer Einwirkung von Brom entstehende *Dibromcarpen* $C_{13}H_{20}Br_2$ zersetzt sich allmählich unter Entwicklung dunkel gefärbter Producte. Die Dämpfe der beiden Verbindungen greifen Nase und Augen sehr stark an. Aus den geschilderten Versuchen schließt Oudemans, daß bei Oxydation des Carpens mit Chromsäuregemisch oder Salzsäure Terephthalsäure nicht entsteht; die geringe Menge verbrauchten Materials gestattete jedoch nicht, über Bildung oder Nichtbildung anderer aromatischer Säuren zu entscheiden.

Jannasch (1) stellte *Durol* $C_6H_2(CH_3)_4$ (2) dar durch Reduktion von Dibromdimethylbenzol (aus käuflichem Xylol) mit Äthyljodid und Natrium, wobei Benzol als Verdünnungsmittel verwandt wurde. Die Reaction vollendet sich leicht beim Erhitzen im Wasserbade und es entsteht dabei neben krystallisierendem *Durol* flüssiges Trimethylbenzol.

Engler und H. Bethge (3) haben *Monochlorbutylbenzol* $C_6H_5-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3$ erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf den von Schmidt und Fieberg (4) dargestellten Butylbenzolalkohol. Es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destilliren läßt.

Aronheim (5) theilte seine (6) Untersuchung über die Synthese des *Phenylbutylens* ausführlicher mit. Er giebt dem Phenylbutylen die Formel $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_3$ und

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 692. — (2) Jahresber. f. 1870, 527. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1128. — (4) Jahresber. f. 1873, 495. — (5) Chem. Pharm. 1875, 219. — (6) Jahresber. f. 1873, 371.

für die Bildung desselben unter Annahme molekularer Umlagerung die Gleichung :



Bei Oxydation des *Phenylbutylenbromids* mit Salpetersäure entsteht die von Glaser (1) beschriebene *Phenylmonobrompropionsäure* $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$, jedoch ist das Gelingen der Reaction an die Erfüllung ganz bestimmter Bedingungen geknüpft.

Bezüglich der Untersuchung von F. Fittica (2) über das aus Normalpropylbromid und krystallisirtem Bromtoluol dargestellte *Cymol* wurde schon im vorigen Jahresbericht S. 364 referirt.

E. Paternò (3) empfiehlt zur Darstellung von *Cymol* (4), ein Gemenge von 780 g Campher, 100 g rothem Phosphor und 265 g Schwefelblumen zu erhitzen und nach dem Schmelzen der Masse bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung zu kochen. Die Identität des aus Campher erhaltenen und des aus Terpentinöl mittelst Schwefelsäure dargestellten Cymols (5) hat Paternò durch ein vergleichendes Studium der aus beiden dargestellten cymolsulfos. Salze nachgewiesen.

Nach A. Faust und J. Homeyer (6) ist das *Cynen* (7), welches Sie nach den Angaben von Gräbe (8) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Wurmseedöl darstellten, identisch mit *Cymol*. Es besaß den Siedep. 174 bis 176°, lieferte mit Salpetersäure Paratoluylsäure (Schmelzp. 178°) und mit rauchender Schwefelsäure Cymolsulfosäure, deren Baryumsalz $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ in fettglänzenden Schuppen krystallisirte.

C. R. A. Wright (9) sprach die Ansicht aus, daß das von J. Riban (10) bei Behandlung von Terpentinöl mit Schwefel-

(1) Jahresber. f. 1867, 421. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 864. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 118. — (4) Jahresber. f. 1869, 422. — (5) Jahresber. f. 1873, 871. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1427. — (7) Jahresber. f. 1864, 590; f. 1868, 551. — (8) Jahresber. f. 1872, 870. — (9) Chem. Soc. J. [2] 11, 700. — (10) Jahresber. f. 1873, 870.

säure erhaltene *Cymol* in dem angewandten Terpentinöl schon präexistirt habe und nicht etwa aus demselben durch oxydirende Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sei. Wright erhielt nämlich bei vorsichtiger Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure nur eine sehr geringe Menge von schwefliger Säure, aber bei Destillation des Productes mit Wasserdampf und Fractioniren etwa 3 Proc. Cymol. Riban (1) giebt zu, daß das rohe Terpentinöl möglicherweise Cymol enthalte. Er verwandte jedoch bei Seinen früheren Versuchen reines, bei 156 bis 160° siedendes Terpentinöl und erhielt daraus, trotzdem möglichst wenig Schwefelsäure angewandt wurde, 7 bis 8 Proc. Cymol. Riban führt ferner Versuche an, aus denen hervorgeht, daß selbst in niedriger Temperatur bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl bedeutende Mengen von schwefliger Säure auftreten und Cymol (7 bis 9 Proc.) gebildet wird. Er hält danach an Seiner früheren Folgerung fest, daß das Terpentinöl bei Destillation mit Schwefelsäure Tereben und Cymol neben Schwefligsäureanhydrid und Wasser liefere, und daß das Tereben schon in der Kälte mit Schwefelsäure unter Bildung von Cymol nach der Gleichung: $C_{10}H_{16} + H_2SO_4 = C_{10}H_{14} + SO_2 + 2H_2O$ reagirt (2). In einer späteren Abhandlung bestätigt Wright (3) die Resultate Riban's.

J. Guareschi (4) theilte Seine (5) Untersuchung über *Cymol* ausführlicher mit. Er giebt im Anschluß hieran eine Zusammenstellung der auf die Cymole verschiedener Abstammung bezüglichen Literatur.

G. Pisati und E. Paternò (6) haben für *Cymole* verschiedener Abstammung den Siedepunkt, das spec. Gew. und das Drehungsvermögen bestimmt:

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 4. — (2) Vgl. die bestätigenden Versuche von Orłowsky: Jahresber. f. 1873, 378; bezüglich der von Orłowsky mitgetheilten Resultate betreffs der Ueberführung des Terpentinöls in Tereben und Cymol reclamirt Riban (Bull. soc. chim. [2] 31, 3) die Priorität. — (3) Chem. News 33, 41. — (4) Ann. Chem. Pharm. 171, 146. — (5) Jahresber. f. 1872, 369; f. 1873, 368. — (6) Gazz. chim. ital. 1873, 551.

	Natürliches Cymol	Cymol aus Cuminol	Campher- cymol	Thymo- cymol
Siedep. unter 761.4 bis 761.6 mm Druck	175.1°	177.25°	176.55°	
Spec. Gew. bei 0°	0.87446	0.87227	0.87224	0.86542
25°	0.85457	0.85258	0.85237	—
50°	0.83459	0.82352	0.83251	—
75°	0.81409	0.81209	0.81230	—
100°	0.79807	0.79129	0.79122	0.78429.

Das Drehungsvermögen des natürlichen Cymols beträgt nach mehrmaliger Rectification über Natrium in einer 200 mm dicken Schicht für gelbes Licht 6°30' nach rechts, das des Cymols aus Cuminol 6°28' (Mittel aus 7°46' und 5°11'). Nach diesen Bestimmungen sind die drei erstgenannten Cymole identisch; das verwandte Thymocymol war nicht ganz rein.

J. Riban (1) hat das *Isoterebenthen* $C_{10}H_{16}$ (2) durch zwei-
stündiges Erhitzen von Terebenthen ($\alpha_j = -39.3^\circ$, aus fran-
zösischem Terpentinöl) auf 800° dargestellt. Diese Temperatur
muß dabei genau eingehalten werden, da sich oberhalb 300°
Cymol und Wasserstoff bildet, während unterhalb 300° das Ter-
pentinöl zum Theil unverändert bleibt. Das durch fractionirte
Destillation und wiederholte Rectification über Natrium gerei-
nigte Isoterebenthen ist eine bei 173 bis 177° (corr.) siedende
Flüssigkeit von orangeartigem Geruch und ist linksdrehend. An
der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und verharzt. In einer
Atmosphäre von Kohlensäure hält es sich unverändert, löst aber
beträchtliche Mengen derselben. Das *Isoterebenthenmonochlor-
hydrat* $C_{10}H_{15}Cl$, das man durch Sättigen des Isoterebenthens
mit Chlorwasserstoff, Waschen mit verdünnter Sodalösung, Trock-
nen mit Chlorcalcium und Rectification im Vacuum erhält, ist
eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlichem, nicht
campherartigem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet es
unter theilweiser Zersetzung bei 210°, wobei sich Chlorwasser-
stoff entwickelt. Bei 20 mm Druck siedet es fast unzersetzt bei

(1) Compt. rend. 59, 223; Bull. soc. chim. [2] 22, 245. — (2) Jah-
resber. f. 1858, 528.

Terebenthen, Tereben, Isotherebenthen.

Es liefert weder beim Abkühlen, noch bei freiwilliger Erstarrung, noch bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure, bei Destillation im Vacuum einen festen Körper. Beim Erhitzen mit Wasser wird es leicht verseift. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge liefert es wieder Isoterebenthen. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Terebenthens oder des Monochlorhydrats entsteht *Isoterebenthendichlorhydrat* $C_{10}H_{18}, 2HCl$. Dieses bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 49.5° , liefert beim Kochen mit wässrigem, etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol *Terpinol* und beim Kochen mit wässriger Kalilauge unverändert. Das Isoterebenthendichlorhydrat giebt mit dem Monochlorhydrat des Terpinols, den isomeren festen Monochlorhydraten des Terebinthins, des activen und inactiven Camphens und dem Chlorwasseräther des Borneols flüssige Verbindungen. Bei Destillation des *Isoterebenthendibromids* mit Aetzkali entsteht *Cymol*, welches bei 177° (corr.) siedet und mit dem Cymol (1) aus Terpentinöl und Tereben identisch ist.

Riban (2) bestimmte die physikalischen Eigenschaften von Terebenthens (erhalten durch fractionirte Destillation des mit kochendem Wasser gewaschenen Terpentinöls), des Terebens (3) und des Isoterebens (s. o.). Das Terebenthen siedet bei 156.5° , das Tereben bei 156° , das Isoterebenthen bei 175° . Für die Drehungsvermögen des Terebenthens ist $\alpha_D = -40.32^{\circ}$, des Isoterebenthens ist $\alpha_D = -9.44^{\circ}$ bei einer Temperatur von 23° ; das Tereben ist optisch inactiv.

Spec. Gewicht :				
Terebenthen	Temp.	Tereben	Temp.	Isoterebenthen
0.8767	0°	0.8767	0°	0.8586
0.8619	10.58	0.8604	20.70	0.8427
0.8489	30.02	0.8448	40.19	0.8278
0.8377	50.50	0.8367	58.82	0.8181
0.8107	80.87	0.8100	79.24	0.7964
			100.00	0.7798.

Jahresber. f. 1872, 867; f. 1873, 370. — (2) Compt. rend. 78, 288
14; Bull. soc. chim. [2] 22, 171 u. 23, 250. — (3) Jahresber. f.
1.

Brechungsindices :

Spectrallinien	Wellenlänge nach Thalen	Terebenten bei 16°	Tereben bei 16°	Isoterebenten bei 25°
Roth (Wasserstoff)	0·00065618	1·4665	1·4645	1·4677
Gelb (Natrium)	0·00058920	1·4697	1·4674	1·4709
Grün (Magnesium)	0·00051789	1·4740	1·4717	1·4760
Blau (Magnesium)	0·00044810	1·4808	1·4784	1·4839.

Der Brechungsindex für die Linie D ist bei 25° für Terebenten = 1·4648, für Tereben = 1·4626.

Nach J. Riban (1) ist das von Deville beschriebene flüssige *Terebentenmonochlorhydrat* ein Gemenge von flüssigem Chlorhydrat, das nicht isolirt werden kann, und festem Chlorhydrat, das sich durch rauchende Salpetersäure oder Destillation im Vacuum daraus in grosser Menge abscheiden läßt.

A. Oppenheim und S. Pfaff (2) haben inactives *Tereben* vom Siedep. 161 bis 165° (aus Terpentinöl und H_2SO_4) (3), *Borneen* vom Siedep. 173 bis 178° (aus Borneocampher und P_2O_5) (4), *Geraniën* vom Siedep. 162 bis 172° (aus Geraniol und P_2O_5) (5) und *Eucalypten* vom Siedep. 172 bis 175° (6) durch Behandlung mit der Hälfte der berechneten Menge von Jod in *Cymol* (7) übergeführt, das bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratolnylsäure vom Schmelzp. 173 bis 175° lieferte. Das Eucalypten $C_{10}H_{16}$ wurde aus australischem Eucalyptusöl, das wahrscheinlich aus *Eucalyptus odorata* und *Euc. amygdalina* gewonnen war, dargestellt durch wiederholte Behandlung mit Kali, Waschen mit Wasser und Fractioniren. Es destillirte zwischen 172 und 175°, Dampfdichte = 68·55 und 68·22. Bei sechsmonatlichem Stehen mit Salpetersäure und Alkohol lieferte es kein krystallisirtes Hydrat, mit Salzsäure kein festes Chlorhydrat. Einen flüchtigen alkoholischen Körper, wie ihn Cloëz (8)

(1) Compt. rend. 70, 225; Bull. soc. chim. [2] 33, 247. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 625. — (3) Sainte-Claire Deville, Ann. chim. phys. [2] 35, 37; Riban, Jahresber. f. 1873, 370. — (4) Pelouse, Compt. rend. 11, 365; Ann. Pharm. 40, 326. — (5) Jahresber. f. 1863, 543; f. 1871, 303; f. 1872, 316. — (6) Jahresber. f. 1863, 546 u. 548; f. 1869, 538. — (7) Jahresber. f. 1872, 307 u. f.; f. 1873, 360. — (8) Jahresber. f. 1869, 538.

Höhere Homologe des Mesitylens.

Öle von *Eucalyptus globulus* fand, enthielt das von Oppenheim und Pfaff untersuchte Eucalyptusöl nicht.

Durch eine der Bildung von Mesitylen aus Aceton analoge Reaction ist O. Jacobsen (1) von einem Gemisch von Aceton Methyläthylketon zu höheren Homologen des Mesitylens gelangt. Die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ bei der Darstellung von Mesitylen ist schon von Jacobsen (2) und Fittig und Brückner (3) beobachtet, die Bildung einer Sulfosäure mit schwer löslichem Baryumsalz (durch eine solche zeichnerisch der erwähnte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ aus) beim Aufarbeiten von rohem Mesitylen in warmer rauchender Schwefelsäure von H. Rose (4) bestätigt worden. Es lag nahe, die Ursache dieses Kohlenwasserstoffs in dem von Fittig (5) im reinen Aceton nachgewiesenen Methyläthylketon zu suchen. In der That fand Jacobsen, daß ganz reines Aceton keine Homologen des Mesitylens liefert. Als Er aber Gemische von reinem Aceton (Siedep. 58 bis 59.5°) mit Methyläthylketon (6) bei der Darstellung des Mesitylens gebräuchlichen Verfahren unterwarf, wurden reichliche Mengen höherer Kohlenwasserstoffe (Siedep. 170 bis 230°) erhalten, aus denen durch Fractioniren und weitere Reinigungsmethoden drei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$ und $C_{12}H_{18}$ isolirt werden konnten. Die folgenden gebrauchten Namen derselben ergeben sich aus der Natur ihrer Oxydationsproducte. 1) *Dimethyläthylbenzol* $C_{10}H_{14}$ siedet im ganz reinen Zustande (aus dem Baryumsalz der Sulfosäure abgeschieden) bei 180 bis 182°. Spec. Gew. 20° = 0.8644 (bezogen auf Wasser von 4°). Wird bei

1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1430. — (2) Jahresber. f. 1868, 619. — Jahresber. f. 1867, 702. — (4) In der Jahresber. f. 1872, 599 angeführten Beschreibung. — (5) Jahresber. f. 1859, 340. — (6) Dasselbe wurde zu den Versuchen aus unreinem Aceton durch fractionirte Destillation abgetrennt und siedete zwischen 73 und 77°. Zur Operation in größerem Maßstab verwendete Jacobsen eine bei 70 bis 78° destillirende Fraction der leicht siedenden Theile des bei der Acetonfabrikation abfallenden Acetonrückstandes, 300 ccm derselben wurden mit 1200 ccm reinem Aceton und 700 ccm Schwefelsäure verarbeitet.

— 10° nicht fest. *Tribromdimethyläthylbenzol* bildet sich beim Eintragen in abgekühltes überschüssiges Brom. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen langen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 218°, sublimirt schon bei niedriger Temperatur, siedet aber erst weit oberhalb 360° ohne wesentliche Zersetzung. *Trinitrodimethyläthylbenzol* wird vermittelt eines kalten Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten. Es löst sich kaum in kaltem Alkohol und krystallisirt aus viel heißem in farblosen harten Nadeln, die bei 238° schmelzen und sublimirbar sind, aber bei schnellem Erhitzen schwach verpuffen. — *Sulfosäure*. Dimethyläthylbenzol löst sich in kalter gewöhnlicher Schwefelsäure nur langsam, so daß es beim Behandeln des rohen Mesitylens mit einem gleichen Volum solcher Säure größtentheils zurückbleibt. Es ist dagegen leicht löslich in einem gelinde erwärmten Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der entstandenen Sulfosäure in langen farblosen Nadeln aus. Diese bildet ein in kaltem und heißem Wasser ziemlich schwer lösliches *Baryumsalz* $(C_{10}H_{12}SO_3)_2Ba$, welches wasserfreie perlmutterglänzende Schüppchen darstellt, die sich bei 170° zu zersetzen anfangen. Vermöge seiner Schwerlöslichkeit läßt sich dasselbe sehr vollständig von mesitylensulfos. Baryum trennen. — Durch Kochen mit Salpetersäure von 1.1 spec. Gew. wird das Dimethyläthylbenzol in *Mesitylensäure* übergeführt; gleichzeitig entsteht nur sehr wenig Uvitinsäure. 2) *Methyldiäthylbenzol* $C_{11}H_{16}$ siedet bei 198 bis 200° und hat das spec. Gew. 0.8790 bei 20°. Das *Tribromderivat* löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen, bei 206° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation entsteht wesentlich *Uvitinsäure*, daneben in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vom Schmelzp. 145 bis 148° (Methyläthylbenzoësäure?). Der im rohen Mesitylen früher aufgefundenen, für $C_{10}H_{14}$ gehaltene Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich mit dem vorstehenden identisch. 3) *Triäthylbenzol* $C_{12}H_{18}$ entsteht auf die angegebene Art nur in geringer Menge, in weit

reichlicherer (wie auch das Methyldiäthylbenzol) aus den über 65° übergehenden Fractionen des rohen Acetons, in auffallend geringer dagegen bei der Behandlung von möglichst reinem Methyläthylketon mit Schwefelsäure. Es siedet bei 217 bis 220° und wird durch Chromsäure zu *Trimesinsäure* oxydirt.

B. Aronheim (1) theilte Seine (2) Untersuchung über die Synthese des *Naphtalins* aus Phenylbutylen ausführlicher mit.

A. d. B a e y e r (3) hat *Nitrosonaphtalin* $C_{10}H_7(NO)$ dargestellt durch Versetzen einer Lösung von Quecksilbernaphthyl in 50 Th. Schwefelkohlenstoff mit einem bei -20° mit Stickoxyd gesättigten Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff. Man verwendet dabei die der Gleichung:



entsprechenden Mengenverhältnisse. Nach dem Abdestilliren des größten Theiles des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine große Menge von Krystallen (wahrscheinlich $Hg(C_{10}H_7)Br$) ab und beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die man abpresst, mit Aether wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Entfernung von Quecksilberverbindungen löst man in heißem Benzol, fällt mit Ligroin und dunstet das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ab. Das Product wird nochmals in Chloroform gelöst, sonst ebenso behandelt und dieß Verfahren zum dritten Male nach dem Lösen in Schwefelkohlenstoff angewendet. Der bei diesen drei Operationen nach dem Verdunsten hinterbleibende gelbrothe Rückstand wird jedesmal schnell mit Ligroin gewaschen und das anhaftende Ligroin sofort durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Schließlich löst man in Aceton, filtrirt von einem Quecksilber enthaltenden Körper ab und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Kohlensäurestrom. Das Nitrosonaphtalin scheidet sich dabei zuerst in reingelben schweren körnigen Krystallen ab, später folgen dunkler gefärbte Producte. Das Nitro-

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 288. — (2) Jahresber. f. 1873, 385. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1689 u. 1875, 615.

sonaphtalin schmilzt bei 89° , zersetzt sich bei etwa 134° unter starker Gasentwicklung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols (1) täuschend ähnlich ist und auch an den des Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet es sich zu einer rothen Substanz, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung in Phenol entsteht eine blaue Färbung.

G. Schultz (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Diphenyl* ausführlicher mitgetheilt und dieselbe fortgesetzt. Bei der Darstellung des Diphenyls nach der Methode von Fittig (4) schwankte die Ausbeute zwischen 9 und 12.7 Proc. vom angewandten Benzol (16.6 Proc. vom verbrauchten Monobrombenzol). Berthelot's (5) Methode, Durchleiten von Benzoldampf durch eine glühende Röhre, ergab bessere Ausbeute. Letztere ist abhängig von der Temperatur und der Schnelligkeit des Durchleitens. Zweckmäßig verwendet man eine im Holzkohlenfeuer zum lebhaften Glühen (nicht aber zur intensiven Weißgluth) erhitzte eiserne Röhre (Flintenlauf) und destillirt in einer Stunde 100 bis 200 g Benzol durch. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Proc. Zur Darstellung von *Monobromdiphenyl* $C_{12}H_9Br$ löst man 4 Th. Diphenyl in 8 Th. Schwefelkohlenstoff, versetzt mit 5 Th. Brom, stellt den mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben in eine Schale mit kaltem Wasser und erhitzt, wenn kein Bromwasserstoff mehr entweicht, im Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs behandelt man den Rückstand mit Natronlauge, wäscht mit Wasser, trocknet über Schwefelsäure, fractionirt wiederholt und krystallisirt aus Alkohol um. Es entsteht hierbei auch etwas Dibromdiphenyl. Das Monobromdiphenyl ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem, leichter in

(1) Dieser Bericht S. 377. — (2) Ann. Chem. **184**, 201; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 52. — (3) Jahresber. f. 1872, 372; f. 1873, 374. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. — (5) Jahresber. f. 1866, 540.

heißem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Aethylbromid und Benzol. Aus der heissen Lösung krystallisirt es in Lamellen, welche in geschmolzenem Zustande ist es stark leicht sublimirbar und auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Siedepunkt liegt bei 310° (Quecksilberfaden genau). Der Geruch riecht namentlich in heißem Zustande angenehm. — *Monochlordiphenyl* $C_{12}H_9Cl$ stellte Schultze, Engelhardt und Latschinoff (1) beschon aus Monosulfosäure (Schmelzp. circa 130°). Das aus haltene Phenol (5 Th.) wurde mit Phosphorsäure erwärmt. Dabei destillirte das Chlordiphenyl eine sehr hochsiedende, phosphorbaltige, bei 200° Substanz zurückblieb. Das Chlordiphenyl ist leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt den Geruch des Bromdiphenyls ähnlichen Geruch und. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht chlorbenzoësäure vom Schmelzp. 237° , wonach das entsprechende Oxydiphenyl (2) und die folgende Reihe angehört. — *Mononitrodiphenyl* $C_{12}H_9NO_2$ darstellen durch Behandlung von in wenig Diphenyl mit viel überschüssiger Salpetersäure. Man gießt von zerriebenem Diphenyl (2 Th.) mit 1.45 spec. Gew. (3 Th.), Destillation des entstandenen Oeles mit Wasserdämpfen zur Abtrennung von Diphenyl und durch Zersetzen der aus Ammoniak erhaltenen Diazoverbindung mit Alkohol. Aus dem Oel es jedoch dar durch Kochen von 5 Th. Diphenyl mit Eisessig und 4 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 Fällung mit Wasser. Das Mononitrodiphenyl fällt aus dem Wasser, ziemlich schwierig in kaltem, leichter in heißem löslich und krystallisirt daraus in langen Na-

(1) Jahresber. f. 1871, 680; f. 1873, 660. — (2) J. Pharm. Chem. — (3) Dieser Bericht: Amine, aromatische.

unzersetzt bei 340° (Quecksilberfaden ganz oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Benzoesäure vom Schmelzp. 234° , bei Reduction mit Salzsäure Amidodiphenyl (1), bei Behandlung mit Salpetersäure Dinitrodiphenyl und Isodinitrodiphenyl. A. O s t e n (2) hat das *Mononitrodiphenyl* erhalten, wenn man in Eisessig (40 Th.) feinzertheiltes Diphenyl in rauchender Salpetersäure (4 Th.), welche mit Eisessig (44 Th.) verdünnt ist, unter Abkühlen in Lösung ein und setzen sich darauf Krystalle ab. Es schmilzt bei 113° , löst sich leicht in altem Alkohol und ist auch in Chloroform löslich. — Während P f a n k u c h (3) angiebt, dass aus Nitrobenzoesäure Calcium mit Phenolkalium $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ vom Schmelzp. 86° entstehe, erhält man auf diese Weise in geringer Menge einen mit Diphenyl verwandten Körper, dessen Eigenschaften im Allgemeinen mit P f a n k u c h angegebenen übereinstimmen, Schmelzp. aber bei 157° lag. Das daraus mit Salpetersäure erhaltene Reductionsproduct bildete bei 160° Schmelzpunkt. — Das *Dibromdiphenyl* $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$ (4), durch Zusammenreiben von Diphenyl oder Monodibromdiphenyl und Wasser erhält, siedet unzersetzt bei 280° (Quecksilberfaden nicht ganz im Dampf). Der Dampf hat einen Geruch nach Orangen. Bei Oxydation in Eisessiglösung liefert es Parabrombenzoesäure. Da dieses Dibromdiphenyl auch durch Erhitzen von Benzidin dargestellten Diazoperbromids erhalten wird, so ist es Benzidin aber Diparaamidodiphenyl (5) ist, so dass die Verbindung auch die beiden Bromatome in der para-Verbindung enthält. Beim Behandeln von Dibromdiphenyl mit Salpetersäure entsteht *Dibromdinitrodiphenyl*.

Amine, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 357. — (4) Jahresber. f. 1864, 436 u. 437.
Dieser Bericht: Amine, aromatische.

Diphenyl

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$, welches aus Benzol in bei 148° schmelzenden krystallisirt. Durch Chromsäure wird es in Eisessig nicht angegriffen und geht bei Reduction mit Zinn und HCl in *Diäromdiamidodiphenyl* vom Schmelzp. 89° über. Es giebt bei Oxydation mit Chromsäure eine bei 155° schmelzende, Brom und Stickstoff enthaltende Säure. — Erwärmt *Parabromdiphenyl* mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45

(Theile), bis Reaction und Lösung eintritt, vollendet die Lösung durch Kochen und fällt mit Wasser, so erhält man eine Menge von *Parabromparanitrodiphenyl* und *Isobromnitrodiphenyl*, welche sich durch Alkohol, in dem ersteres schwer, letzteres leicht löslich ist, trennen lassen. Zur Reindarstellung *Parabromparanitrodiphenyls* $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}(\text{NO}_2)$ kocht man das Product einigemal mit Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand in Toluol um. Dasselbe *Bromnitrodiphenyl* erhält man auch aus dem Perbromid der Diazoverbindung des Amidonitrodiphenyls durch Kochen mit Alkohol. Es ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol fast unlöslich. In kochendem Alkohol löst es sich schwierig, leichter in Toluol und krystallisirt daraus in weissen Nadeln (aus Rhomben gebildete Ketten). Es

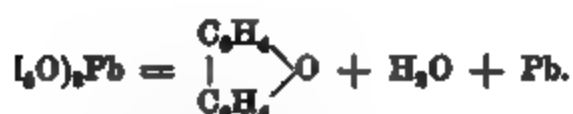
schmilzt bei 173° und siedet fast unzersetzt über 360° . Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es *Parabromnitrobenzoesäure* und *Paranitrobenzoesäure*. Das *Isobromnitrodiphenyl*, welches man auch aus dem aus *Isoamidonitrodiphenyl* erhaltenen Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol erhält, krystallisirt in schönen, bei 65° schmelzenden Krystalle und siedet unzersetzt etwa 360° . — Zur Darstellung von *Dinitrodiphenyl* (*1,4-Dinitrodiphenyl*) $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NO}_2)_2$ übergießt man 3 Th. Diphenyl mit einem Gemenge von 6 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 und 1 Th. Schwefelsäure und kocht, nachdem die in der ersten Zeit eintretende Reaction vorüber ist, noch kurze Zeit, man das gewaschene Product mehrmals zur Entfernung des überschüssigen *dinitrodiphenyls* mit Alkohol auskocht. Das *Dinitro-*

ch in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in Alkohol und krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 33° schmelzen. Es löst sich beim Erwärmen in Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Von Chromsäure wird es in Eisessiglösung gelöst und da die isomere Verbindung dadurch entsteht, so läßt es sich auf diese Weise von dieser befreien. Wenn es mit Wasserstoff wird es zu Nitroamidodiphenyl, und wenn es mit Salzsäure zu Diparaamidodiphenyl (Benzidin) wird. Wenn man aus der Mutterlauge des Diparanitrodiphenyls durch Erhitzen lange farblose Nadeln, die bei 93.5° schmelzen, erhält, so scheint die Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung zu scheitern einzutreten.

1) hat das von Lesimple (2) entdeckte und

2) (3) beschriebene *Diphenylenoxyd* $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{O}$

erhitzen von Phenolblei :



Man erhält jedoch nie mehr als 3 bis 4 Proc. Diphenylenoxyd, während eine große Menge von Phenol rest bleibt, was wahrscheinlich daher rührt, daß sich aus dem Phenolblei hauptsächlich eine basische Verbindung entsteht, die beim Erhitzen wohl nach der Gleichung :



Die Darstellung des Diphenylenoxyds bringt man am besten in einer räumigen Retorte Phenol mit 1 bis 1½ Theilen Blei und erhitzt. Anfangs destillirt Phenol, dann wird der Rückstand unter Aufschäumen grau, dann schließlich schwarz, wobei ein zu einer gelb-

rothen Krystallmasse erstarrendes Gemenge von Phenol und Diphenylenoxyd überdestillirt. Man trennt beide durch Natronlauge, destillirt das rohe Diphenylenoxyd und krystallisirt das unter 300° Uebergehende aus Alkohol um. Es schmilzt bei 80 bis 81° und siedet bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Dampfdichte = 5.97 . Als Nebenproduct tritt bei obiger Reaction noch ein höher siedender, bei etwa 170° schmelzender Körper auf, der in Alkohol leicht löslich ist. — Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenyläther durch ein glühendes Rohr erhielt Graebe Benzol, Phenol und ein bei 270 bis 300° siedendes Product, das viel unveränderten Phenyläther, vermuthlich aber auch Diphenylenoxyd enthielt.

A. Behr und W. A. van Dorp (1) haben das bei gelindem Erhitzen von Phenol mit der 5- bis 6fachen Menge von Bleioxyd entstehende Product der trockenen Destillation unterworfen (2) und dabei neben unverändertem Phenol und einer Verbindung $C_{13}H_8O_2$, das von Hoffmeister (3) und von Graebe (s. o.) beschriebene *Diphenylenoxyd* $C_{12}H_8O$ erhalten. Aus dem rohen Destillat entfernt man durch Destillation den größten Theil des Phenols, behandelt das über 190° Siedende mit Kalilauge und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, wodurch man ein Gemenge farbloser Blättchen von Diphenylenoxyd und Nadeln der Verbindung $C_{13}H_8O_2$ erhält. Man trennt beide durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen nur das Diphenylenoxyd leicht flüchtig ist. Die nur in geringer Menge auftretende Verbindung $C_{13}H_8O_2$ (4) krystallisirt in Nadeln, ist in Alkalien unlöslich, löst sich leicht in Benzol und in Alkohol, schwerer in Benzin und schmilzt bei 173 bis 174° . Beim Zusammenreiben derselben mit Brom und Wasser entsteht eine Bromverbindung $C_{13}H_6Br_2O_2$, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, welche bei 211 bis 212° schmelzen. Da die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 898. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1878, 849. — (3) Jahresber. f. 1870, 551. — (4) Behr und van Dorp betrachten diese Formel als noch nicht sicher festgestellt.

Verbindung $C_{13}H_8O_2$ durch eine Verunreinigung des Phenols mit einem Kresol nach der Gleichung :



entstanden sein konnte, haben Behr und van Dorp bei 190 bis 200° siedendes Steinkohlentheerkreosot in die Bleiverbindung übergeführt und diese destillirt. Die Ausbeute an dem gesuchten Körper war jedoch nicht viel grösser als bei Anwendung von krystallisirtem Phenol.

C. Graebe (1) hat nachgewiesen, dass das von Stenhouse (2) beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch eine glühende, mit eisernen Nägeln gefüllte Röhre erhaltene *Paraphenylsulfid* nicht die von Stenhouse dafür gegebene Formel $C_{12}H_{10}S$ besitzt, sondern 2 Atome Wasserstoff weniger enthält. Graebe bezeichnet danach diesen Körper als *Diphe-*

nylensulfid und giebt ihm die Formel $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > S$. Zur Darstellung

desselben leitete Graebe Phenylsulfid durch ein glühendes Verbrennungsrohr, wobei neben Diphenylensulfid Benzol, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und, wie es scheint, auch freier Schwefel entstand, und fractionirte das Product. * Fraction 295 bis 330° erstarrte theilweise beim Abkühlen. Das Flüssige wurde abgesaugt, nach Vereinigung mit dem nieder Siedenden wieder durch die glühende Röhre geleitet und die Operation mehrmals wiederholt. Aus Alkohol krystallisirt das Diphenylensulfid in langen seideglänzenden Nadeln, aus verdünntem Alkohol zuweilen auch in Blättchen. Es schmilzt bei 97° und siedet bei 332 bis 333° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In heissem Alkohol ist es sehr leicht, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in Aether und Benzol löslich. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und Phosphor auf 250 bis 280° wird es nicht verändert. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es die

(1) Ann. Chem. **174**, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 50. — (2) Jahresber. f. 1870, 555.

von Stenhouse als *Parasulfobenzin* bezeichnete Verbindung, der jedoch nicht die Formel $C_{12}H_{10}SO_2$, sondern $C_{12}H_8SO_2 =$

$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > SO_2$ zukommt; Graebe bezeichnet sie daher als *Diphenylensulfon* (oder *Diphenylensulfoxyd*).

Bezüglich der Eigenschaften bestätigt Er die Angaben von Stenhouse. — Aus dem höher siedenden Theil des rohen Diphenylensulfids erhielt Graebe eine geringe Menge eines aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden, bei 197° schmelzenden Körpers, dessen Analyse 83.63 Proc. C und 4.82 Proc. H ergab, wonach er vielleicht hauptsächlich

aus *Phenyldiphenylensulfid* $\begin{array}{c} C_6H_5-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > S$ bestand. — Das *Diphenylendisulfid* $C_{12}H_8S_2$ entsteht bei der Darstellung des Phenyl-

sulfids durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol (1). Bei Rectification des Rohproductes geht es zuletzt als krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es rein. Es schmilzt bei 153° , siedet bei circa 360° und ist in kaltem Alkohol sehr wenig, leichter in heißem löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Dampfdichte = 7.74 (2). Es ist identisch mit der von Stenhouse (3) als *Phenylensulfid* beschriebenen Verbindung. Bei Versuchen, das Diphenylendisulfid durch Durchleiten der Dämpfe von Diphenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ (4) durch ein glühendes Rohr darzustellen, erhielt Graebe als Hauptproduct das oben beschriebene Diphenylensulfid und bleibt es daher unentschieden, ob dem Diphenylendisulfid die Formel

$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > S_2$ oder $S < \begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > S$ zukommt.

A. Behr und W. A. van Dorp (5) theilten Ihre (6) Untersuchung über *Acenaphten* und *Acetylenaphtalin* ausführlicher mit.

(1) Jahresber. f. 1867, 628. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 897, Anm. — (3) Jahresber. f. 1868, 600. — (4) Vgl. diesen Bericht: Phenole. — (5) Ann. Chem. Pharm. 173, 263. — (6) Jahresber. f. 1873, 348 und 389.

stallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, unter und zwar sowohl in ganz reinem als auch in n Blättern, schmilzt bei 95° und siedet bei den ganz im Dampf). Die *Pikrinsäurever-*
tens $C_{12}H_{10}$, $C_6H_5(NO_2)_3(OH)$ ist recht be-
 schwer löslich und bildet orangerothe Pris-
 s 162° schmelzen. — Bei Behandlung des
 it Natriumamalgam in alkoholischer Lösung
 enaphten zurückverwandelt. Das Acetylen-
 leicht zu polymerisiren, wenn man seine
 m Sonnenlichte aussetzt. Beim Verdunsten
 iven compacte Krystalle, deren Schmelzp.
 nd durch Umschmelzen erniedrigt wird.

ch M. Blumenthal (1), Acenaphten mit
 wefelkohlenstoff zusammen, so entsteht die
 $C_{10}H_6Br_4$, welche weiße Krystalle bildet. Bei
 ol. Brom auf in Aether gelöstes Acenaphten

acenaphten $C_{10}H_6Br$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, das aus Alkohol

t und bei 52 bis 53° schmilzt. Bei Behand-
 alium und Schwefelsäure liefert es Mono-
 $C_{10}H_6Br(CO_2H)$ (2).

thal (3) hat das *Acetylnaphthalin*

hes Er *Acenaphtylen* nennt, untersucht. Er

der von Behr und van Dorp (4) ange-
 reh Ueberleiten der Dämpfe von Acenaphten
 yd. Bei gut geleiteter Operation erhält man
 theoretischen Menge. Es krystallisirt aus
 refärbten Tafeln und ist sehr leicht löslich
 und Benzin. Es verdunstet schon bei ge-

. Ber. 1874, 1094. — (2) Dieser Bericht : Säuren,
 sch. ch. Ges. Ber. 1874, 1092. — (4) Jahresber. f.

wöhnlicher Temperatur und siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 265 bis 275°. Bei Siedetemperatur des Schwefels verkohlt es unter Rückbildung von Acenaphten. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Acenaphtylen Naphtalsäure (1), bei Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Acenaphten. Versetzt man Acenaphtylen (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit Brom (1 Mol.) und läßt den Aether verdunsten,

so hinterbleibt *Acenaphtylenbromid* $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CHBr \\ | \\ CHBr \end{smallmatrix}$, das man durch

Umkristallisiren aus Benzin und absolutem Alkohol in fast weissen, bei 121 bis 123° schmelzenden Nadeln erhält. Bei Oxydation desselben mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht Naphtalsäure. Das Acenaphtylenbromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. Dies geschieht schon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, so daß man beim Umkristallisiren Erwärmung möglichst vermeiden muß. Schon beim Abdestilliren im Wasserbad, vollständiger bei Anwendung von alkoholischem Kali ent-

steht *Monobromacenaphtylen* $C_{10}H_5 \begin{smallmatrix} CH \\ || \\ CBr \end{smallmatrix}$, das sich beim Eingießen

der Lösung in viel Wasser als Oel abscheidet. Bei Destillation für sich zersetzt es sich. Mit Pikrinsäure liefert es eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende *Pikrinsäureverbindung* $C_{10}H_7Br, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Es gelang nicht, dem Bromadditionsproduct durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 140° 2 Mol. Bromwasserstoff zu entziehen; es wurde dabei Acenaphten regenerirt. Bei Behandlung von Bromacenaphtylen mit Brom

entsteht eine Verbindung $C_{10}H_5Br \begin{smallmatrix} CH \\ || \\ CBr \end{smallmatrix}$, die in orangerothern

Blättern krystallisirt und bei der Oxydation keine Naphtalsäure, dagegen wahrscheinlich Bromnaphtalsäure (2) liefert.

(1) Jahresber. f. 1873, 630. — (2) Dieser Bericht : Säuren, aromatische.

(1) hat durch Behandlung eines Gemenges mit flüssigem Bromtoluol mit Natrium *Phenyl-H*, dargestellt. Es ist eine bei 258 bis 260° schmelzende, von aromatischem, an Diphenyl erinnerndem Geruch nicht ganz frei von Diphenyl erhaltene

(2) bezweifelte die Richtigkeit der Angabe, daß beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub entsteht. Hierdurch veranlaßt theilt er mit, daß Er bei gelindem Erhitzen von Zinkstaub reichliche Mengen von Diphenylmethan, das sich als vollkommen identisch mit dem (5) Methode dargestellten erwies.

er und H. Bethe (6) entsteht beim Einleiten von Benzol bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes (7) das *Diphenylmonochlormethan* $(C_6H_5)_2CHCl$. Es erstarrt beim Erkalten theilweise zu einer dicken, strahlig-krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur zerfällt es leicht Salzsäure ab und liefert das von G. W. B. (8) dargestellte *Tetraphenyläthylen*.

erhielt *Diphenylenmethan* (*Methylen-diphenyl*)

durchleiten der Dämpfe von Diphenylmethan

es Rohr. Dabei tritt wenig freier Wasserstoff, Benzol und Toluol, wonach die Reaction gegeben ist:



Die Darstellung des Diphenylenmethans ist der

(1) Ann. Chem. 1870, 562. — (2) Compt. rend. 73, 812. — (3) Jahresber. f. 1870, 560. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1490. — (5) Jahresber. f. 1874, 1128. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1128. — (7) Jahresber. f. 1874, 1128. — (8) Jahresber. f. 1870, 560. — (9) Ann. Chem. 1870, 562.

Diphenylenmethan. — Fluoren.

n Ausbeute wegen schwierig. Bei Fractionirung des *ductes* geht bei 295 bis 310° ein Gemenge von Diphenyl-, Diphenylenmethan und höher schmelzender Körper während im Siedegefäß verhältnißmäßig viel hochsiedende Substanzen hinterbleiben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren läßt sich das Diphenylenmethan isoliren. Es ist identisch mit dem nach Fittig (1) aus dem Phenanthren gewonnenen Diphenylenmethan, scheint jedoch von dem von Barbier (s. u.) angegebenen Fluoren $C_{13}H_{10}$ verschieden zu sein, insofern die Bromverbindungen erhebliche Differenzen zeigen. Das aus Diphenylmethan dargestellte Diphenylenmethan schmilzt bei 114°, siedet bei 300 bis 305° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es krystallisirt in farblosen Blättchen, die häufig eine Fluorescenz zeigen. Es löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether. Die *Pikrinsäureverbindung* konnte nur aus Aether und nicht aus Alkohol erhalten werden, da sie in letzterem sehr reichlich löst und dadurch leicht zersetzt wird. Sie bildet gelbrothe bis rothe Nadeln und schmilzt bei ca. 80°.

Das beim Zusammenreiben des Diphenylenmethans mit Brom und Wasser entstehende *Dibromdiphenylenmethan* $C_{12}H_8Br_2$ krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 153 bis 154°. In Alkohol schwer, reichlich in Benzol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das Diphenylenmethan wird leicht oxydirt, indem ein Körper von den Eigenschaften des *Diphenylenketons* entsteht.

Barbier (2) hat das *Fluoren* nach dem von Berthelot (3) angegebenen Verfahren aus dem Steinkohlengas dargestellt. Beim Umkrystallisiren verwendet man ein Gemenge von Alkohol und Benzin. Das Fluoren hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$; Barbier giebt ihm die

Strukturformel $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} CH_3$. Es schmilzt bei 113° und zeigt

Monatsh. f. 1873, 874. — (2) Compt. rend. 77, 442 u. 78, 1151. — (3) Monatsh. f. 1867, 593.

eine intensive violette Fluoreszenz, die jedoch am Licht verschwindet. Beim Erhitzen mit Kalk scheint Diphenyl zu entstehen. Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{13}H_{10}, C_6H_5(NO_2)_3O$ krystallisirt in feinen rothen, bei 80 bis 82° schmelzenden Nadeln. Bei gemäßigter Einwirkung von Brom auf Fluoren entsteht *Monobromfluorenbromid* $C_{13}H_9Br, Br_2$, das feine seideglänzende gelbe Nadeln bildet. Es ist sehr wenig beständig und geht beim Erhitzen oder bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff in *Dibromfluoren* $C_{13}H_8Br_2$ über, das bei 166 bis 167° schmilzt und in Tafeln krystallisirt, welche dem monoklinen System angehören. Comb.: $\infty P . 0 P . (\infty P \infty); (\infty P 2) . - P$. Es ist der Winkel von $\infty P : \infty P = 97^\circ 40'$; $0 P : \infty P = 97^\circ 58'$; $0 P : (\infty P \infty) = 102^\circ 10'$; $- P : 0 P = 131^\circ$; $(\infty P 2) : 0 P = 94^\circ 55'$; $(\infty P 2) : (\infty P 2) = 132^\circ 42'$. Spaltbarkeit parallel $0 P$. Bei Oxydation des Fluorens mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhielt Barbier einen in feinen gelblichen Nadeln krystallisirenden, bei 270° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung des *Fluorenschinons* $C_{13}H_8O_2$ und das von Fittig und Ostermayer (1) beschriebene *Diphenylketon* (*Diphenylencarbonyl*). Letzteres liefert durch Aufnahme von

Wasserstoff den *Fluorenalkohol*
$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \rangle CH-OH.$$

Ad. Baeyer (2) hat das *Diphenyläthan* $CH_3-CH(C_6H_5)_2$ aus Aldehyd und Benzol erhalten (3). Zur Darstellung desselben setzt man 1 bis 1½ Th. Paraldehyd tropfenweise und unter Umschütteln zu 100 Th. stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure und fügt dann etwas mehr Benzol hinzu als der Theorie entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit öfters um, läßt mehrere Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und erhält so eine schmierige, dunkelgefärbte Masse, aus der man durch Extraction mit Aether, Destillation und Behandeln mit Natrium die gebildeten Kohlenwasserstoffe abscheidet. Bei der fractionirten

(1) Jahresber. f. 1872, 481. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1190. — (3) Jahresber. f. 1873, 351.

Destillation geht bei 268 bis 270° das Diphenyläthan über, das sich im Wesentlichen wie das von Goldschmiedt (1) aus Diphenyltrichloräthan dargestellte verhält. — Bringt man concentrirte Milchsäure mit Benzol und Schwefelsäuremonhydrat zusammen, so erhält man auf Wasserzusatz ein Oel, das sehr wahrscheinlich Diphenyläthan ist.

Nach Br. Radziszewski (2) erhält man das von Goldschmiedt (3) beschriebene *Diphenyläthan* $(C_6H_5)_2CH-CH_3$ leicht bei Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Phenylbromäthyl (4) und Benzol. Siedep. 268 bis 270°. Gleichzeitig bildet sich um so reichlicher, je mehr man Benzol anwendet, ein fester, weißer, angenehm riechender, bei 124° schmelzender Körper.

E. Hepp (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Diphenylmonochloräthan* $CH_2Cl-CH(C_6H_5)_2$ fortgesetzt. Destillirt man Diphenylmonochloräthan, das man durch vorherige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt hat, für sich, so entsteht neben Salzsäure *Stilben* $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ in fast theoretischer Menge. Verwendet man rohes Diphenylmonochloräthan, so beträgt die Ausbeute wenigstens 30 Proc. des angewandten Dichloräthers. Dafs bei dieser Reaction eine durch die Hitze veranlafste molekulare Umlagerung stattfindet, geht daraus hervor, dafs beim Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge äufserst leicht das dem Stilben isomere *Diphenyläthylen (Isostilben)* $CH_2=C(C_6H_5)_2$ entsteht. Letzteres ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem spec. Gew. und angenehmem Geruch. Es wird in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz etwas dickflüssig, siedet unzersetzt bei 277°, löst sich nicht in Wasser und ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch liefert es Benzophenon, Kohlensäure und Wasser. Beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre wurde neben viel Kohle ein nach Benzol und

(1) Jahresber. f. 1873, 376. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 142. — (3) Jahresber. f. 1873, 376. — (4) Dieser Bericht S. 389. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1409. — (6) Jahresber. f. 1873, 377.

Diphenyl riechendes Destillat erhalten, das beim Verdunsten des Benzols zu einer pechartigen Masse wurde, in der sich Stilben nicht nachweisen liefs. Destilliren durch eine glühende Röhre im Salzsäurestrom gab keine besseren Resultate. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform wird durch Diphenyläthylen so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. des letzteren genau 1 Mol. Brom verbraucht ist, wobei nach kurzer Zeit lebhaft Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Oel ($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$?), das beim Stehen an der Luft oder rascher beim Erhitzen in Bromwasserstoff und *Diphenylmonobromäthylen* $\text{CHBr}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zerfällt. Letzteres bildet grofse, bis zolllange Prismen, schmilzt bei 50° und destillirt über 300° . In kaltem Alkohol löst es sich schwer, leicht in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt daraus ziemlich schwierig und zeigt leicht Ueberschmelzungserscheinungen. Mit Brom verbindet es sich nicht und wird durch Chromsäuregemisch nur äufserst schwierig angegriffen. Jod wirkt nicht auf Diphenyläthylen ein. Leitet man in Diphenyläthylen langsam unter Abkühlen Chlor ein, so entweicht Chlorwasserstoff und bei Destillation des Productes tritt von neuem Chlorwasserstoff auf. Es entsteht hierbei das von Baeyer (1) durch Kochen von Diphenyltrichloräthan mit Kalilauge dargestellte *Diphenyldichloräthylen* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Beim Erhitzen von Diphenyläthylen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor auf 180° entsteht sehr wahrscheinlich *Diphenyläthan* $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (2). Versuche, das Stilben oder Isostilben aus den Chlorstyrolen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}=\text{CH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCl}$ durch Einführung von C_6H_5 für Cl nach der Fittig'schen oder Zincke'schen Methode darzustellen, gelangen nicht. Die von Jena und Limpricht (3) durch Ueberleiten der Dämpfe von Benzoin über glühenden Zinkstaub dargestellte Verbindung, welche Diese für

(1) Jahresber. f. 1873, 378. — (2) Jahresber. f. 1873, 376. — (3) Jahresber. f. 1870, 579.

dem Stilben isomer oder polymer erklärten, ist nach H e p p's Untersuchung verschieden von Diphenyläthylen (und Diphenyläthan), insofern sie bei der Oxydation keine Spur von Benzophenon liefert. — Bei der Darstellung des Diphenyläthylens entsteht als Nebenproduct in sehr geringer Menge ein Kohlenwasserstoff, dessen Analyse 92.42 Proc. C und 6.21 Proc. H (für $C_{14}H_{12}$ berechnet sich 93.33 Proc. C und 6.67 Proc. H) ergab. Er krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 190° und ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich nicht direct mit Brom.

O. Zeidler (1) hat die Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol (2) untersucht. — Zur Darstellung von Dimonobromphenyltrichloräthan $CCl_3-CH(C_6H_4Br)_2$ digerirt man 1 Th. Brombenzol und 2 Th. Chloraldehyd mit dem 4- bis 5 fachen Volum concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Wenn die Ausscheidung einer weissen kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Oel, welches an der Luft krystallinisch erstarrt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Aetheralkohol umkrystallisirt. Das Dimonobromphenyltrichloräthan ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und Eisessig sehr schwer, in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen seideglänzenden Nadeln, aus einem Gemisch von Alkohol, Aether und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff in grossen compacten Krystallen. Schmelzp. 139 bis 141° . Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht daraus das Dimonobromphenyldichloräthylen $CCl_2=C(C_6H_4Br)_2$. Nach 10 stündigem Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali, Waschen mit Wasser und mehr-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1180. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1878, 351 u. 378.

fachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in farblosen Nadeln. In heißem Alkohol, Aether, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, scheidet sich aus letzterem in großen glänzenden Krystallen aus und schmilzt bei 119 bis 120°. Das *Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan* $C_{14}H_7Cl_3Br_2(NO_2)_2$ erhält man durch Erwärmen der Chloralverbindung mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen prismatischen Nadeln. Schmelzp. 168 bis 170°. — Das *Dimonochlorphenyltrichloräthan* $CCl_3-CH(C_6H_4Cl)_2$ wird wie die entsprechende Bromverbindung (s. o.) dargestellt; die Reaction verläuft jedoch etwas langsamer. Es krystallisirt aus Aetheralkohol in weissen filzigen, dem schwefels. Chinin ähnlichen Nadeln, verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Bromverbindung und schmilzt bei 105°. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhält man daraus das *Dimonochlorphenyldichloräthylen* $CCl_2=C(C_6H_4Cl)_2$. Es ist der Bromverbindung ähnlich und scheidet sich beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in diamantglänzenden Krystallen aus. Schmelzp. 89°. — Das *Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan* $C_{14}H_7Cl_5(NO_2)_2$ scheidet sich aus der Lösung in Salpetersäure in schönen messbaren Krystallen ab, aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp. 143°. Mit alkoholischem Schwefelammonium liefert es ein aus Aceton in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Amidoprodukt.

Nach E. Hepp (1) verbindet sich Monochlorbenzol weniger leicht mit Monochloraldehyd, als das Benzol (2) und das Product der trockenen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses, bei etwa 280 bis 285° siedendes Oel, das *Dichlordiphenyläthylen* $CH_2=C(C_6H_4Cl)_2$ zu sein scheint. Von Natrium wird es äußerst leicht angegriffen. Mit Brom verbindet es sich weniger leicht als das Diphenyläthylen (s. o.) und auch von Chromsäuregemisch wird es ziemlich schwer oxydirt, wobei jedoch keine aromatische Säure entsteht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1419. — (2) Jahresber. f. 1873, 377.

F. C. Lorenz (1) hat nach den Angaben von Behr und van Dorp (2) *Stilben* dargestellt durch langsames Ueberleiten von Toluoldampf (in 10 Secunden 1 Tropfen Toluol) über in einer eisernen Röhre zur dunklen Rothgluth erhitztes Bleioxyd. Der feste Theil des Destillats besteht hauptsächlich aus Stilben, der flüssige aus einer Lösung von Stilben und anderer Kohlenwasserstoffe in Toluol. Das nach dem Abdestilliren des Toluols hinterbleibende Product vereinigt man mit der zuerst erhaltenen festen Masse und krystallisirt einmal aus Alkohol um, wodurch man sogleich völlig reines Stilben erhält. Die Ausbeute beträgt 16 Proc. des angewandten Toluols. Neben Stilben erhielt Lorenz noch Diphenyl (wohl aus dem dem angewandten Toluol beigemengten Benzol), Phenanthren, Anthracen und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche wahrscheinlich hauptsächlich aus Ditolyl bestanden. Benzyltoluol und Naphtalin traten dabei nicht auf. — Löst man 1 Th. Stilben in 26 Th. Aether und versetzt unter starker Abkühlung tropfenweise mit 7 Th. rauchender Salpetersäure, so entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$, die sich bei 24stündigem Stehen der Mischung in weissen concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet. Sie ist löslich in Eisessig und krystallisirt daraus wieder in Nadeln. Sie schmilzt bei 220° unter Entwicklung rother Dämpfe; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in derselben Weise. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; Brom, Wasserstoff im status nascendi und Oxydationsgemische wirken nur schwierig darauf ein. Beim Kochen mit Alkohol wird sie in eine andere Verbindung umgewandelt, deren Analyse zu der Formel $C_{22}H_{22}N_3O_4$ führte. Letztere krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in seideglänzenden gelben Nadeln, schmilzt unter allmählichem Erweichen zwischen 60 und 70° ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Mutterlauge der weissen Substanz, welche aus der Lösung von Stilben in Aether bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhalten wird,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1096. — (2) Jahresber. f. 1873, 348.

liefert beim Verdunsten des Aethers, Umkrystallisiren aus Eisessig und Abdampfen desselben ein stark nach Bittermandeln riechendes Oel, sowie eine in farblosen grossen Prismen krystallisirende Verbindung, die bei 123 bis 125° schmilzt.

Nach Ph. Barbier (1) entsteht beim Erhitzen von *Tolan* mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170 bis 180° *Stilben* und bei weiterer Einwirkung *Dibenzyl*.

Beim Durchleiten der Dämpfe von *Tolan* durch eine glühende Röhre entstehen nach C. Gräbe (2) wesentlich hochsiedende Producte und viel Kohle. *Phenanthren* wird dabei nicht gebildet.

A. Behr und W. A. van Dorp (3) erhielten durch Destillation von festem Tolylphenylketon (4) über Zinkstaub *Parabenzyltoluol*. Es siedet bei 279 bis 280° (corr. 285 bis 286°), erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis und liefert bei Behandlung mit chroms. Kalium und Schwefelsäure *Parabenzoylbenzoësäure*. Leitet man seine Dämpfe durch ein mit Bimsstein gefülltes, schwach rothglühendes Rohr, so bleibt es unverändert, während das Gemenge der beiden Benzyltoluole reichlich Anthracen liefert (5). Nach Behr und van Dorp gehören in eine Reihe: β -(wahrscheinlich Ortho-)Benzyltoluol, Benzoylbenzoësäure vom Schmelzp. 85°, flüssiges Tolylphenylketon, Anthracen; ferner gehören zusammen: Parabenzyltoluol, Benzoylbenzoësäure vom Schmelzp. 194° und Tolylphenylketon vom Schmelzp. 57°.

H. Plascuda und Th. Zincke (6) hatten nachgewiesen, daß das nach Zincke's (7) Methode dargestellte Benzyltoluol zwei isomere Modificationen enthält, das α -Benzyltoluol, das der Parareihe angehört, und das β -Benzyltoluol, das wahrscheinlich ein Orthoderivat ist. Plascuda und Zincke (8) haben nun gezeigt, daß das früher von Milne (9) dargestellte *Dinitrobenzyl-*

(1) Compt. rend. 73, 1772. — (2) Ann. Chem. 174, 198. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 18. — (4) Jahresber. f. 1873, 374, 483 u. 486. — (5) Jahresber. f. 1872, 425. — (6) Jahresber. f. 1873, 374. — (7) Jahresber. f. 1871, 437. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 982. — (9) Jahresber. f. 1872, 374.

toluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ sich vom Parabenzyltoluol ableitet. Sie haben nämlich nachgewiesen, daß das Trinitrotolylphenylketon (1), welches man durch Behandlung von festem Paratolylphenylketon mit Salpeter-Schwefelsäure erhält, identisch ist mit dem Trinitrotolylphenylketon, das bei weiterer Nitrirung des Dinitrotolylphenylketons entsteht, welches sich bei Oxydation des von Milne beschriebenen Dinitrobenzyltoluols bildet. Bei Nitrirung des Benzyltoluols entsteht noch ein zweites *Dinitrobenzyltoluol* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, welches wahrscheinlich ein Derivat des β -Benzyltoluols ist. Es schmilzt bei etwa 100° und krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Ph. Barbier (2) stellte ein *Phenylxylol* $C_{14}H_{14}$ dar durch Erhitzen von Xylchlorid (aus Theerxylol) vom Siedep. 192 bis 196° mit dem dreifachen Volum Benzol und Zinkstaub. Das durch fractionirte Destillation und Rectificiren über Natrium gereinigte Phenylxylol ist eine bei 283 bis 286° (corr.) siedende, blau fluorescirende Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch. Spec. Gew. bei $0^\circ = 1.01$. Beim Erhitzen zur Rothgluth zersetzt es sich rasch in Anthracen, Xylol, Benzol und Wasserstoff (3).

Nach A. Behr und W. A. van Dorp (4) kann das *Anthracen* nicht als ein Paraderivat des Benzols aufgefaßt werden, da das Parabenzyltoluol in der Glühhitze kein Anthracen liefert (5), das Paratolylphenylketon bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure kein Anthrachinon giebt (6) und aus Paratolylphenylketon beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitztes Bleioxyd und über Zinkstaub kein Anthrachinon (7) resp. kein Anthracen (8) entsteht, während die isomeren Körper bei gleicher Behandlung diese Verbindungen liefern.

Fr. Versmann (9) giebt eine Zusammenstellung der Methoden zur Gewinnung, Reinigung und quantitativen Bestimmung

(1) Dieser Bericht : Ketone, aromatische. — (2) Compt. rend. 79, 660. — (3) Dieser Bericht S. 360. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 16. — (5) Dieser Bericht S. 421. — (6) Dieser Bericht : Ketone, aromatische. — (7) Jahresber. f. 1872, 349. — (8) Dieser Bericht S. 421. — (9) Chem. News 30, 180, 203, 213, 222 u. 235; Am. Chemist (1874) 4, 428 u. 455; Monit. scientif. [8] 4, 433.

des *Anthracens* und Darstellung des *Alizarins*. Wir entnehmen dieser Abhandlung folgende von Versmann ausgeführte Bestimmungen der Löslichkeit des Anthracens bei 15° :

		Proc. Anthracen			Proc. Anthracen
Alkohol von	0.800 spec. Gew.	0.591	Aether		1.175
"	" 0.825 " "	0.574	Chloroform		1.786
"	" 0.830 " "	0.491	Schwefelkohlenstoff		1.478
"	" 0.835 " "	0.475	Eisessig		0.444
"	" 0.840 " "	0.460	Benzol		1.661
"	" 0.850 " "	0.423	Petroleum		0.894.

E. Schmidt (1) hat vergeblich versucht, nach den Angaben von Phipson (2) *Nitroanthracen* darzustellen (3). Den von Bolley und Tuchschnid (4) als *Nitroanthracen* beschriebenen Körper hat Schmidt als eine Verbindung von Chrysen mit Dimitroanthrachinon (5) erkannt.

Nach Ph. Barbier (6) ist das *Phosen* von Fritzsche (7) ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren. Mit Fritzsche's (8) Reagens giebt Anthracen violette, Phenanthren hellgelbe Blättchen, aber aus einem Gemenge beider erhält man damit die von Fritzsche als Phosenverbindung beschriebenen braunen Blättchen, aus denen sich wieder Anthracen und Phenanthren darstellen läßt. Dieses Verhalten kann zum Nachweis eines Gemenges von Anthracen und Phenanthren dienen.

Nach E. Schmidt (9) schmilzt *Paranthracen* (10) bei 244 bis 245° und verhält sich indifferent gegen Pikrinsäure, Brom und gewöhnliche Salpetersäure. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure und bei Oxydation mit Chromsäure liefert es die-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 241; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 202. — (2) Jahresber. f. 1873, 398. — (3) Auch der von Phipson (Jahresber. f. 1873, 718) als *Anthracenamin* beschriebene Körper ist ein Gemisch von Substanzen, die außer Sauerstoff bei weitem mehr Stickstoff enthalten als der Formel $C_{14}H_9(NH_2)$ entspricht. — (4) Jahresber. f. 1870, 513. — (5) Dieser Bericht S. 438. — (6) Compt. rend. 79, 121. — (7) Jahresber. f. 1868, 404. — (8) Jahresber. f. 1867, 602. — (9) J. pr. Chem. [2] 9, 247; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 202. — (10) Jahresber. f. 1867, 602; f. 1868, 403; f. 1869, 491.

selben Producte wie Anthracen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe, aber beim Erwärmen scheint Anthracen regenerirt zu werden, indem unter schwacher Verkohlung und Entwicklung von schwefliger Säure eine schmutzig grün gefärbte Flüssigkeit entsteht.

C. Gräbe (1) erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Toluol (2) durch eine glühende Röhre *Phenanthren*. Es wurde durch Oxydation der höher siedenden Theile des Productes und Ausziehen des gebildeten Chinons mit saurem schwefl. Natron nachgewiesen. Aufser Phenanthren entsteht hierbei noch *Anthracen*, Benzol, Diphenyl und ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der aus zwei Ditolylen zu bestehen scheint. Naphtalin und Benzyltoluol konnten nicht nachgewiesen werden (3).

Nach E. Schmidt (4) läßt sich *Phenanthren* von Anthracen leicht in der Weise trennen, daß man das Gemenge in Alkohol von circa 80 bis 85 Proc. löst, die filtrirte Lösung einige Zeit mit einer dem Kohlenwasserstoff entsprechenden Menge Salpetersäure kocht und dann erkalten läßt. Es scheidet sich hierbei zunächst alles Anthracen als Anthrachinon und Dinitroanthrachinon in Gestalt eines harzigen Kuchens ab und erst bei weiterem Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren, das schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpt. 98 bis 99° besitzt.

Nach E. Ostermayer (5) kann aus dem Rohanthracen das darin in größerer Menge enthaltene *Phenanthren* leicht durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Sammelt man das von 320 bis 350° übergehende Product, so erhält man, wenn die Destillation langsam bewerkstelligt wird, ein Destillat, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon fast vollständig reines Phenanthren liefert; hierbei ist es gut, das Destillat zunächst mit viel Alkohol auszukochen und die erste Krystallisation

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 48. — (2) Jahresber. f. 1866, 542. —

(3) Vgl. diesen Bericht S. 420. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 205; J. pr. Chem. [2] 9, 256. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1089.

dieser Lösung zu übergehen, da sie hauptsächlich aus Anthracen besteht. Das aus der Mutterlauge erhaltene Product schmilzt schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 98 bis 100°. Bei Behandlung des Phenanthrendibromürs (1) mit alkoholischer Kalilauge entsteht Bromkalium und Phenanthren, das bei 96° schmilzt. Nach Ostermayer ist diese Temperatur der richtige Schmelzpunkt (2); auch das aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Zinkstaub regenerirte Phenanthren schmilzt bei 96°.

Ph. Barbier (3) hat die Versuche von Gräbe (4) über die *Hydrüre des Phenanthrens* wiederholt und ist dabei zu anderen Resultaten gelangt. Beim Erhitzen von Phenanthren mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210 bis 240° erhielt Barbier kein Product, aber beim Erhitzen auf 260° eine bei 260 bis 270° siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zum Theil fest wurde. Der flüssige Theil wurde zur Entfernung von Benzolkohlenwasserstoffen mit kalter rauchender Salpetersäure, darauf mit Salzsäure und Zinn behandelt. Barbier erhielt auf diese Weise eine bei 250° siedende ölige Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch, deren Analyse zu der Formel $C_{14}H_{30}$ führte (5). — Der feste Kohlenwasserstoff, der sich beim Abkühlen des rohen Hydrogenationsproductes abschied, lieferte bei 5 Minuten langem Erhitzen zur Rothgluth (6) Benzol, Diphenyl und etwas Phenanthren.

J. Weiler (7) hat durch *Einwirkung von Methylal auf Toluol* das *Dimethylphenylmethan (Ditolylmethan)* $CH_2(C_6H_4-CH_3)_2$ dargestellt. Ein Gemisch von 25 g Methylal, 75 g Toluol und 300 g Eisessig wird mit einem Gemenge gleicher Volume Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis sich der grössere Theil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat,

(1) Jahresber. f. 1872, 480. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 396. — (3) Compt. rend. 79, 128. — (4) Jahresber. f. 1873, 396. — (5) Barbier schliesst daraus, dass das von Gräbe beschriebene *Phenanthrentetrahydrür* $C_{14}H_{14}$ ein Gemenge von $C_{14}H_{30}$ mit Phenanthren und intermediären Hydrüren sei. — (6) Dieser Bericht S. 859. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1181.

und alsdann 12 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit giebt man im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 g conc. Schwefelsäure und 300 g Eisessig, läßt die Masse nochmals 12 Stunden stehen, gießt sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether und unterwirft die ätherische Lösung der Destillation. Aus dem zwischen 280 und 310° siedenden Theil erhält man nach zweimaliger Fractionirung das Dimethylphenylmethan als farblose, schwach blauviolett fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 290° (uncorr.), erstarrt nicht beim Abkühlen und wird bei — 15° nur dickflüssig. Mit Wasser ist es nicht mischbar, leicht löslich in Aether. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Rauchende Schwefelsäure löst es selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bildung einer Sulfo-säure auf. Durch Chlor wird siedendes Dimethylphenylmethan äußerst heftig unter Salzsäureentwicklung und Bildung brauner harzartiger Producte angegriffen. Mit Brom liefert es bei gewöhnlicher Temperatur *Dibromdimethylphenylmethan* $C_{16}H_{14}Br_2$, das aus Alkohol in weissen, über zolllangen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 115° (uncorr.), ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt es unverändert. Mit rauchender Salpetersäure reagirt das Dimethylphenylmethan sehr heftig. Kühlt man während des Salpetersäurezusatzes gut ab, so erhält man *Dinitrodimethylphenylmethan* $C_{16}H_{14}(NO_2)_2$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, schwer löslich in Aether. Leitet man die Dämpfe des Dimethylphenylmethans durch ein glühendes Rohr, so entsteht unter Wasserstoffabspaltung Methylanthracen $C_{16}H_{12}$ (s. u.). Bei der Oxydation durch eine Mischung von chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure liefert das Dimethylphenylmethan die folgenden drei Verbindungen :

Dimethylbenzophenon : $CH_3-C_6H_4-CO-C_6H_4-CH_3$;

Toluybenzoësäure : $CH_3-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H$;

Benzophenondicarbonsäure : $CO_2H-C_6H_4-CO-C_6H_4-CO_2H$.

Bei der Untersuchung derselben zeigte es sich, daß das in obi-

ger Weise dargestellte Dimethylphenylmethan ein einheitliches Product ist, oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, daß ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte. Das *Dimethylbenzophenon* $C_{16}H_{14}O$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen, außerordentlich schönen Krystallen, die nach C. Hintze dem rhombischen Systeme angehören. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Aether, Benzol und conc. Schwefelsäure. Schmelzp. 95° . Wird es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in *Dimethylbenzhydrol* $C_{16}H_{16}O$ über, das aus Alkohol in feinen, weißen, bei 69° schmelzenden Nadeln krystallisirt, nicht in Wasser, sehr leicht dagegen in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol löslich ist. — Die *Toluybenzoësäure* $C_{16}H_{12}O_2$ scheidet sich beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze als äußerst gelatinöser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen und Zerreiben ein weißes Pulver bildet. Aus reinem Methylalkohol oder Aceton krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heißem nur wenig löslich, leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit goldgelber Farbe auf und wird daraus durch Wasser wieder als weißer flockiger Niederschlag abgeschieden. Sie schmilzt bei 222° (uncorr.) und liefert in starker Hitze unter theilweiser Verkohlung nach vorherigem Schmelzen ein weißes wolliges Sublimat. Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz krystallisiren gut. Das *Kaliumsalz* $C_{16}H_{11}KO_2$ bildet büschelförmig gruppirte lange weiße Nadeln. — Die *Benzophenondicarbonsäure* $C_{16}H_{10}O_3$ konnte nicht rein und frei von Toluybenzoësäure erhalten werden. Ihre Existenz wurde durch eine Verbrennung nachgewiesen, die annähernd stimmende Zahlenwerthe (1) ergab. — *Dichlordimethyl-*

(1) Gef. : 67.61 Proc. C u. 8.85 Proc. H; ber. : 66.67 Proc. C. u. 8.70 Proc. H.

Dimethan $CH_2(C_6H_4-CH_2Cl)_2$ entsteht durch Einwirkung Methylal auf Benzylchlorid. Zur Darstellung desselben vermischt man eine Mischung von 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal nach und nach unter Abkühlen in Eiswasser mit circa concentrirter Schwefelsäure. Sobald sich Salzsäureentstehung bemerkbar macht, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, die ausgeschiedene zähe weiße Masse mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt und darauf mit Methylalkohol ausgekocht. Der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen ein braunes Oel ab, das Dichlordimethylphenylmethan abgibt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Methylal leicht rein erhalten wird. Es krystallisirt in weißen Blättern, schmilzt bei 106 bis 108° (uncorr.) und ist fast unzerstörbar destillirbar. In Methylalkohol und in Aceton löst es sich leicht, in Chloroform außerordentlich leicht.

Bandrowski (1) erhielt durch Behandlung von Phenylmethyl (2) mit Toluol und Zinkstaub einen bei 278 bis 280° siedenden Kohlenwasserstoff $C_6H_5-C_2H_4-C_6H_4-CH_3$. Spec. Gew. 0.8. Bei Einwirkung von Chromsäuregemisch liefert er hauptsächlich Parabenzoylbenzoesäure (3).

Weiler (4) erhielt beim Durchleiten der Dämpfe von Dimethylphenylmethan (5) durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr neben Wasserstoff *Methylanthracen* $C_{15}H_{12}$. Reindarstellung wäscht man das Rohproduct mit wenig Methylalkohol aus, wodurch unverändertes Dimethylphenylmethan entfernt wird, und krystallisirt alsdann aus Eisessig und Alkohol. Noch besser führt man in die gut krystallisirende Pikrinverbindung über und zerlegt diese durch Ammoniak. Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Methylalkohol, Eisessig und scheidet sich aus deren heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in fast weissen glänzenden Blättchen ab, welche ein wenig gelblich gefärbt erscheinen. In Chloroform,

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1016. — (2) Dieser Bericht S. 388. —
Monatsh. f. 1871, 609; f. 1873, 489. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874,
— (5) Dieser Bericht S. 425.

Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht, in Methylalkohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als weißer flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt. Der Schmelzpunkt variierte je nach der angewandten Reinigungsmethode und scheint zwischen 198 und 201° zu liegen. Das Methylantracen sublimirt in großen Blättern, die, wenn sie vollkommen weiß sind, blaue Fluorescenz zeigen. Concentrirte oder rauchende Salpetersäure lösen es in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mäßigem Erwärmen. Ebenso verhält sich concentrirte oder rauchende Schwefelsäure. Mit Schwefelkohlenstoff versetztes Brom wirkt auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Methylantracen äußerst heftig ein, indem unter Bromwasserstoffentwicklung gelbe krystallinische Bromverbindungen entstehen. Mit Pikrinsäure liefert das Methylantracen eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die der Anthracenpikrinsäure täuschend ähnlich ist und schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässrige Alkalien oder Ammoniak zerlegt wird. Beim Kochen der Lösung des Methylantracens in Eisessig mit Chromsäure entsteht *Anthrachinonmonocarbonsäure* $C_{15}H_8O_4$, welche man leicht durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält. Sie bildet eine gelb gefärbte krystallinische Masse, sublimirt ohne Hinterlassung eines Rückstandes in gelben Nadeln und schmilzt bei 282° (uncorr.). Sie ist in Eisessig, Methylalkohol, absolutem Alkohol sehr schwer löslich, in Petroleum, Benzol, Toluol, Chloroform und Aether fast unlöslich, leicht löslich in Aceton. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlages entfärbt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefert die Anthrachinoncarbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische rothe Färbung. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° geht sie in Anthrachinon über. — Nach O. Fischer (1) entsteht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1195.

das Methylantracen auch beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans (1) durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte glühende Röhre. Das so dargestellte, durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigte Methylantracen erwies sich als identisch mit der von Weiler beschriebenen Verbindung. Es schmolz bei 200° und gab bei der Oxydation die von Weiler erhaltene Anthrachinonmonocarbonsäure. Letztere lieferte beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° Anthrachinon und zeigte beim Schmelzen mit Aetzkali ähnliche Farbenerscheinungen wie das Anthrachinon. — *Dibrommethylantracen* $C_{15}H_{10}Br_2$ erhielt Fischer durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Methylantracen. Es krystallisirt aus Chloroform und Eisessig in goldgelben Nadeln, sublimirt in grossen dünnen Nadeln und schmilzt bei 156° .

A. C. Oudemans jr. (2) erhielt durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Podocarpinsäure mit 20 bis 25 Th. Zinkstaub einen von Ihm als *Methanthren* bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$. Bei richtig geleiteter Destillation, wobei man 40 bis 50 cm lange Verbrennungsröhren verwendet, besteht das Destillat Anfangs aus einem fast farblosen Oel, das allmählich erstarrt; wurde jedoch zu hoch erhitzt, so ist das Product gelb bis braun gefärbt und verhältnissmässig arm an Methanthren. Zur Reindarstellung des letzteren löst man das Rohdestillat in kochendem Alkohol, filtrirt und sublimirt die beim Erkalten sich ausscheidende Masse durch Erhitzen auf 100 bis 130° um. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und nochmaliges Sublimiren erhält man es rein. Das Methanthren bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 117° , siedet oberhalb 360° und zeigt eine der des Anthracens ähnliche violette Fluorescenz. Es löst sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Weingeist, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Beim Erhitzen verbreitet es einen eigenthümlichen, unangenehmen, dem des geschmol-

(1) Dieser Bericht S. 481. — (2) In der im Jahresber. f. 1878, 641 angeführten Abhandlung, die sich auch in J. pr. Chem. [2] 9, 885 findet.

zenen Asphaltes ähnlichen Geruch. Mit Brom und Salpetersäure liefert es schlecht charakterisirte Derivate. Löst man 4 Th. Methanthren mit etwas mehr als 5 Th. Pikrinsäure in wenig kochendem Alkohol und läßt erkalten, so scheidet sich *Methanthren-Pikrinsäure* $C_{15}H_{12} + C_6H_3(NO_2)_3O$ in sehr feinen orangefarbenen Krystallnadeln aus, welche in feuchtem Zustande die Farbe des sublimirten Alizarins besitzen, trocken etwas mehr braunroth sind. Schmelzp. 117° . Durch viel Alkohol oder durch Ammoniak wird die Verbindung zersetzt. Beim Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert das Methanthren eine aromatische Säure ($C_{15}H_{10}O_2$?). Trägt man in eine warme Lösung von Methanthren in Eisessig so lange Chromsäure ein, bis sie eine gelbgrüne Farbe angenommen hat und versetzt darauf mit Wasser, so scheidet sich *Methanthrenchinon* (*Methanthrachinon*) $C_{15}H_{10}O_2$ in gelbrothen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Auswaschen mit Aether erhält man es in mikroskopischen rhombischen Blättchen. Es schmilzt bei 187° , destillirt in höherer Temperatur unverändert, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leicht in Alkohol. Durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure wird es allmählich in *Hydromethanthrenchinon* verwandelt.

O. Fischer (1) hat *Dimethylphenyläthan* $CH_3-CH(C_6H_4-CH_3)_2$ durch Einwirkung von Aldehyd auf Toluol dargestellt. Zur Darstellung des Dimethylphenyläthans trägt man in gut abgekühlte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln so viel Paraldehyd ein, daß die Schwefelsäure davon 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. enthält und fügt dann allmählich auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol zu, wobei jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis zu verhindern ist. Die gut geschüttelte Masse wird, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in viel Wasser eingegossen, darauf das sich abscheidende Oel abgehoben und mit Aether geschüttelt. Nebenbei tritt immer eine ziemlich bedeutende Menge Harz auf, welches man ebenfalls mit Aether schüttelt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1191.

Wird die ätherische Lösung der fractionirten Destillation unterworfen, so geht bei 295 bis 298° das Dimethylphenyläthan über, welches man mit Natrium trocknet und so leicht rein erhält. Die Ausbeute beträgt etwa die Menge des angewandten Aldehyds. Das Dimethylphenyläthan ist ein angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches bei -20° nicht erstarrt. Mit kalter rauchender Salpetersäure liefert es eine Nitroverbindung, welche kleine äußerst glänzende Krystalle bildet. Brom wirkt substituierend ein. Beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans durch ein glühendes Rohr entsteht *Methylanthracen* $C_{16}H_{12}$ (s. o.). Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure liefert das Dimethylphenyläthan dieselben Producte, welche Weiler (1) bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans erhielt, nämlich *Dimethylphenylketon* (Schmelzpunkt 94°) und *Toluybenzoesäure* (Schmelzpunkt 222°); hierbei wird die Methylgruppe, welche vom Aldehyd herrührt, als CO_2 abgespalten. — Neben Dimethylphenyläthan entsteht bei Behandlung von Toluol und Aldehyd mit Schwefelsäure ein bei 350 bis 360° siedender Kohlenwasserstoff in geringer Menge. Die Analyse desselben ergab mit der Formel $C_{25}H_{28}$ übereinstimmende Zahlen. — Dimethylphenyltrichloräthan und Dimethylphenyldichloräthylen hat Kerl dargestellt, die Derivate derselben Fischer untersucht. Zur Darstellung von *Dimethylphenyltrichloräthan* $CCl_3-CH(C_6H_4-CH_3)_2$ versetzt man ein Gemisch von 1 Mol. Chloral und etwas mehr als 2 Mol. Toluol unter Umrühren mit concentrirter Schwefelsäure. Es tritt ziemlich starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelrothbraun. Man setzt dann unter Abkühlen so lange Schwefelsäure zu, bis die Masse breiig wird. Das bald fest werdende Product gießt man in viel Wasser, kocht darauf mit Wasser mehrere Male aus, bis alles Chloral entfernt ist, löst in Alkohol oder Aetheralkohol und entfärbt durch Thierkohle. Das Dimethylphenyltrichloräthan krystallisirt gut, löst sich in etwa 2 Th. Aether

(1) Dieser Bericht S. 426.

und in 40 Th. Alkohol, schmilzt bei 89° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Natriumamalgam sowie Zinkstaub und Salzsäure reduciren es. Wird es mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, so geht es in *Dinitrodimethylphenyltrichloräthan* $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$ über. Letzteres bildet schwach gelblich gefärbte, kurze, prismatische, sehr glänzende Kryställchen, die bei 121 bis 122° schmelzen. Das *Dibromdimethylphenyltrichloräthan* $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$ entsteht bei Behandlung von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Dimethylphenyltrichloräthan mit $2 Br_2$. Die Einwirkung ist nach einigen Tagen beendet. Dampft man den Schwefelkohlenstoff ab und behandelt nun mit etwas Petroleumäther, so erhält man ein weißes Pulver, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzende irisirende Blättchen übergeht. Schmelzp. 148° . Bei Einwirkung von Kalilauge verliert es 1 Mol. HCl . Wird Dimethylphenyltrichloräthan 5 bis 6 Tage lang mit Chromsäuregemisch gekocht, so scheidet sich eine feste Masse aus, die man mit kohlenst. Ammoniak auskocht. Salzsäure fällt aus dieser Lösung *Carboxylphenylmethyphenyltrichloräthan* $CCl_3-CH\begin{matrix} \swarrow C_6H_4-CO_2H \\ \searrow C_6H_4-CH_3 \end{matrix}$. Diese

Säure krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in Tafelchen und schmilzt bei 173 bis 174° . Die Alkalisalze derselben krystallisiren gut. Das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz sind flockige schwer lösliche Niederschläge. Bei Behandlung der Säure mit Natriumamalgam tritt Chlor aus. Beim Ausziehen der Säure aus dem rohen Oxydationsproduct dürfen stärkere Alkalien nicht angewendet werden, da sich sonst leicht Salzsäure abspaltet und ein Gemisch von $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ und $C_{16}H_{13}Cl_2O_2$ entsteht, welche Verbindungen sich kaum durch Krystallisation trennen lassen. — Das *Dimethylphenyldichloräthylen* $CCl_2=C(C_6H_4-CH_3)_2$ entsteht leicht beim Kochen von Dimethylphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilauge. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 92° und löst sich in 2 Th. Aether und etwa 35 Th. Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Natriumamalgam, sowie Zinkstaub und

Salzsäure reduciren es. Es liefert eine gut krystallisirende Nitroverbindung.

Nach E. Hepp (1) liefert das *Ditolylmonochloräthan* $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$ (aus Monochloraldehyd und Toluol (2)), das bei der Destillation in Salzsäure und Dimethylstilben (3) zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das *Ditolyläthylen* $\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$. Letzteres ist ein farbloses, bei 304 bis 305° siedendes, stark lichtbrechendes Oel von hohem spec. Gew. und angenehmem Geruch. Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch Ditolyläthylen so lange entfärbt, bis auf 1 Mol. des letzteren 1 Mol. Brom verbraucht ist, dann entweicht Bromwasserstoff und es bleibt *Ditolylmonobromäthylen* als farbloses Oel zurück, das aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung (4) erstarrt. Bei Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Ditolyläthylen neben Kohlensäure das von Fischer (5) und von Weiler (6) beschriebene *Ditolylketon* $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_2$.

E. Hepp (7) hat das *Diphenyltrichlorquarten* $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (8) untersucht. Zur Darstellung desselben versetzt man ein Gemenge von 4 Th. Benzol und 5 Th. Crotonchloralhydrat unter Umschütteln mit etwa dem dreifachen Volum eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, giefst nach eintägigem Stehen in Wasser, befreit das Product durch Waschen mit heißem Wasser von unzersetztem Crotonchloral und krystallisirt unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol um. Das Diphenyltrichlorquarten krystallisirt aus Aetheralkohol in farblosen, halbzolllangen Prismen, die nach C. Hintze dem monoklinen Krystallsystem angehören. Axenverhältniß: a (Klinodiagonale) : b (Orthod.) = 1.0865 : 1. Neigung von a : c = 120° 8' 7". Comb. : $\infty P. (\infty P \infty) . 0 P$. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Axenwinkel ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377. — (3) Jahresber. f. 1873, 381. — (4) Dieser Bericht S. 417. — (5) Dieser Bericht S. 432. — (6) Dieser Bericht S. 427. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1420. — (8) Jahresber. f. 1873, 351.

spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Verticalaxe. Das Diphenyltrichlorquarten schmilzt bei 80° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung. Es löst sich bei 25° in 2 Th. Aether und in 48 Th. absolutem Alkohol. In heißem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Das beim Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure entstehende *Dinitrodiphenyltrichlorquarten* $C_{16}H_{11}Cl_3(NO_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen schwach gelb gefärbten Tafeln, die in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure liefert die Crotonchloralverbindung die *Diphenyltrichlorquartendisulfosäure*, deren amorphes Baryumsalz $C_{16}H_{11}Cl_3S_2O_6Ba$ durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Bei Einwirkung anderer Reagentien auf Diphenyltrichlorquarten wurden immer dicke, nicht destillirbare Oele erhalten.

Nach Br. Radziszewski (1) kommt dem früher von Ihm (2) durch *Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol dargestellten Kohlenwasserstoff* die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-C_6H_4-CH_2-CH_3$ zu, da das Phenylbromäthyl (3) der Formel $C_6H_4-CHBr-CH_3$ entspricht.

C. Engler und H. Bethge (4) haben das *Diphenyldimethyläthan* $C_{16}H_{18}$ = $\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_3 \\ | \\ C_6H_5-CH-CH_3 \end{matrix}$ durch Einwirkung von Na-

trium auf das Bromid und Chlorid des Acetophenonalkohols (5) dargestellt. In beiden Fällen entsteht ein Gemisch flüssiger und fester Producte, aus dem sich durch Filtriren und Umkrystallisiren des festen Theiles aus Aether das Diphenyldimethyläthan isoliren läßt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 123.5° und sublimirt unzersetzt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 142. — (2) Jahresber. f. 1873, 880. —

(3) Dieser Bericht S. 889. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1127. —

(5) Dieser Bericht S. 888.

E. Hepp (1) hat *Diäthylstilben* $C_2H_5-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-C_2H_5$ dargestellt. Dasselbe entsteht (unter molekularer Umlagerung) neben Salzsäure bei der trockenen Destillation von *Diäthylphenylmonochloräthan* $CH_2Cl-CH(C_6H_4-C_2H_5)_2$, welches man durch Behandlung von Aethylbenzol mit Dichloräther und Schwefelsäure erhält (2). Das Diäthylstilben bildet nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 134.5° und destillirt in hoher Temperatur unzersetzt. Es ist in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Die bei Einwirkung von Brom auf den in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff entstehenden Substitutionsproducte konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und $3\frac{1}{2}$ Vol. Wasser) liefert das Diäthylstilben neben viel (durch Zinn und Salzsäure zu entfernender) Nitrosäure Terephtalsäure, wonach zuerst die Säure $CO_2H-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CO_2H$ entsteht, die bei weiterer Oxydation in Terephtalsäure übergeht. — Hepp hat ferner *Tetramethylstilben* $(CH_3)_2C_6H_3-CH=CH-C_6H_3(CH_3)_2$ erhalten durch trockene Destillation des bei Behandlung eines Gemenges von Xylol und Dichloräther mit Schwefelsäure entstehenden *Tetramethyldiphenylmonochloräthans* $CH_2Cl-CH[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (2). Aus dem zwischen 325 und 340° siedenden Theile des flüssigen Rohproductes krystallisirt bei längerem Stehen Tetramethylstilben aus, das man durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet glänzende Krystallflitter, schmilzt bei 105 bis 106° und ist unzersetzt flüchtig. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich das Tetramethylstilben direct mit Brom und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine glänzende Nadeln aus, die in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1414. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377 und diesen Bericht S. 416.

sind. Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht in ziemlich grosser Menge ein damit isomeres *flüssiges Tetramethylstilben*, das bei etwa 335° siedet. Es konnte nicht ganz frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird dadurch entfärbt, dann entweicht Bromwasserstoff und nach dem Abfiltriren von Spuren von Tetramethylstilbenbromid bleibt ein farbloses Oel, das auch bei längerem Stehen an der Luft nicht erstarrt. Aus festem Parabromtoluol dargestelltes Xylol lieferte bei Behandlung mit Dichloräther und Schwefelsäure ein Tetramethyldiphenylmonochloräthan, aus dem bei trockener Destillation ebenfalls viel eines flüssigen und wenig eines festen Tetramethylstilbens erhalten wurde. Letzteres ist isomer mit dem oben beschriebenen, insofern es bei 157° schmelzende glänzende Blättchen bildet und in allen Lösungsmitteln weniger löslich ist. Bei 24stündigem Kochen von gewöhnlichem Tetramethylstilben mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 vom spec. Gew. 1.4 und 8 Vol. H_2O) entsteht Xylylsäure (1, 2, 4) vom Schmelzp. 122°, wonach das Tetramethylstilben aus Steinkohlentheeröl zum grössten Theil wenigstens aus der Modification besteht, in der die CH-Gruppe Platz 1, die Methylgruppen die Plätze 2 und 4 einnehmen.

G. Schultz (1) theilte Seine (2) Untersuchung über *Paradiphenylbenzol* $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ ausführlicher mit. Er wies nach, daß das beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr entstehende Diphenylbenzol vom Schmelzpunkt 205° mit dem von Riese (3) beschriebenen Paradiphenylbenzol identisch ist. Schultz fand die Dampfdichte des aus Benzol dargestellten Paradiphenylbenzols = 8.43. — Es wurde schon früher (2) erwähnt, daß beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr noch ein bei 85° schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht. Letzterer ist isomer mit dem Paradiphenylbenzol.

(1) Ann. Chem. 174, 280. — (2) Jahresber. f. 1878, 882. — (3) Jahresber. f. 1870, 559; f. 1872, 860.

Schultz bezeichnet ihn als *Isodiphenylbenzol*. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt er in langen, sternförmig gruppirten weissen Nadeln, die bei 85° schmelzen. Er siedet bei etwa 360°. Dampfdichte = 8.29. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Bei Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure liefert er Benzoëssäure.

E. Schmidt (1) bestätigt die Angaben von Schultz (s. o.) über das *Paradiphenylbenzol*. Nach Schmidt wird das Paradiphenylbenzol in Schwefelkohlenstofflösung durch Brom nur sehr wenig oder gar nicht angegriffen. Dagegen erhielt Er bei Einwirkung von Brom auf Paradiphenylbenzol unter Wasser einen in feinen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Analyse Zahlen ergab, welche zwischen den von einem Tri- und Tetrasubstitutionsproduct geforderten lagen.

E. Schmidt (2) machte Mittheilung über *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ (3), welches Er auf folgende Weise aus einem Rohanthracen vom Schmelzpunkt 207 bis 208° darstellte. Die filtrirte Lösung von 40 bis 50 g Rohanthracen in 5 l Alkohol von 95 Proc. wurde mit 30 g Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. längere Zeit gekocht. Dabei schied sich eine Verbindung von Dinitroanthrachinon mit Chrysen (4) ab, aus welcher durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure das Chrysen erhalten wurde. Letzteres krystallisirt aus Benzol oder Eisessig in gut ausgebildeten farblosen Täfelchen, welche ebenso wie die Lösung eine intensive rothviolette Fluorescenz zeigen. Die Krystalle gehören nach Messungen von Hahn dem rhombischen System an. Axenverhältniß : $a : b : c = 1 : 1.376 : 2.490$. Comb. : P . 0 P. Es ist die Neigung von P : P an der vorderen Endkante = 150.5°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1865. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 250 u. 270; zum Theil : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 200. — (3) Jahresber. f. 1870, 572; f. 1873, 393. — (4) Neben diesem Körper erhielt Schmidt bei Nitrirung des Rohanthracens in alkoholischer Lösung noch mehrere andere Verbindungen, welche identisch zu sein scheinen mit denen, die durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen entstehen.

an der seitlichen Endkante = 79.5° , an den Randkanten = 144° . Das Chrysen schmilzt bei 250° , sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen und siedet weit über 360° . In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure ist es in der Kälte nur sehr wenig löslich, beträchtlich leichter löst es sich, namentlich in beiden letzteren Lösungsmitteln, beim Kochen. — Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{18}H_{12}, C_6H_3(NO_2)_3O$ erhält man in langen rothen Nadeln beim Verdunsten einer Mischung nicht zu concentrirter Lösungen von Chrysen und Pikrinsäure in Benzol. — Das in oben angegebener Weise dargestellte, durch Auskochen und Auswaschen mit Alkohol gereinigte *Dinitroanthrachinon-Chrysen* $C_{18}H_{12}, C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ bildet feine rothe Nadeln, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 294° und löst sich nur spurenweise in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, etwas leichter in Eisessig. Bei Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chromsäure spaltet sich Dinitroanthrachinon ab, während das Chrysen weiter umgewandelt wird. Bei Behandlung mit Zinn und Salpetersäure entstehen Chrysen und Reductionsproducte des Dinitroanthrachinons. Während das Dinitroanthrachinon-Chrysen bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in rothen Nadeln sublimirt, spaltet es sich bei stärkerem Erhitzen größtentheils unter Abscheidung von Kohle in Chrysen und eine flüchtigere gelbrothe Verbindung, welche bei der Analyse 75.01 und 75.51 Proc. C, 3.86 und 3.90 Proc. H und 4.60 Proc. N ergab. Das Dinitroanthrachinon-Chrysen wurde früher von Bolley und Tuschmid (1) als Nitroanthracen beschrieben. — Bei Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chrysen scheidet sich allmählich *Dibromchrysen* $C_{18}H_{10}Br_2$ in weißen Nadeln aus, das durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht zu reinigen ist. Es schmilzt bei 273° , sublimirt unzersetzt in Nadeln und löst sich in allen Lösungsmitteln sehr wenig. Nur siedendes Benzol löst es etwas leichter; beim Erkalten dieser Lösung scheidet es

(1) Jahresber. f. 1870, 518.

sich in wohlausgebildeten glänzenden weißen Nadeln aus. Beim Kochen mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge bleibt es unverändert, erst beim Erhitzen damit auf 170 bis 180° scheint Zersetzung einzutreten unter Bildung von Bromkalium und Regeneration von Chrysen. Auch beim Erhitzen des Dibromchrysens mit Aetzkalk wird Chrysen in beträchtlicher Menge regeneriert. Beim Kochen von Dibromchrysen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Brom Chrysochinon. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Dibromchrysen ein, erwärmt man aber auf 100°, so entsteht unter Bildung einer Sulfosäure eine carmoisinrothe Lösung. Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Wirkung auf Dibromchrysen, aber von rauchender Salpetersäure wird es unter Abspaltung von Brom gelöst; Wasser fällt aus dieser Lösung ein gelbes Pulver, welches ein von dem unten beschriebenen verschiedenes *Tetranitrochrysen* zu sein scheint. Gepulvertes Chrysen absorbiert dampfförmiges Brom, indem eine gelbbraune Masse entsteht, aus welcher man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol feine weiße Nadeln erhält. Diese scheinen der Analyse nach (gefunden : 36·48 und 36·29 Proc. C, 1·64 und 1·49 Proc. H, 61·97 und 62·12 Proc. Br) ein Gemenge von *Tetrabromchrysen* und weiteren Substitutionsproducten zu sein. — Chlor wirkt in der Kälte auf gepulvertes Chrysen nicht ein, aber beim Ueberleiten von Chlor über auf 100° erhitztes Chrysen entsteht *Dichlorchrysen* $C_{18}H_{10}Cl_2$, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in zarten weißen Nadeln erhält. Es schmilzt unzersetzt bei 267° und sublimirt in Nadeln. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es selbst beim Kochen fast nicht löslich, leichter in siedendem Benzol. Gegen Reagentien verhält es sich wie das analoge Bromderivat. Leitet man Chlor über Chrysen, das auf 160 bis 170° erhitzt ist, bis die heftige Salzsäureentwicklung ziemlich aufgehört hat, so entsteht eine harzige Masse, aus welcher man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol feine Nadeln erhält, welche *Trichlorchrysen* $C_{18}H_9Cl_3$ zu sein scheinen. In Alkohol, Aether, Chloro-

form lösen sich die Krystalle selbst beim Kochen nur wenig auf, reichlicher in siedendem Benzol. Sie schmelzen oberhalb 300°. — Das reine weisse Chrysen wird beim Kochen mit (häufiger erneuten Mengen) Alkohol und Salpetersäure sehr langsam in *Mononitrochrysen* $C_{18}H_{11}(NO_2)$ verwandelt. Sehr leicht dagegen erhält man letzteres, wenn man möglichst fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. auf dem Wasserbade erwärmt. Das durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Mononitrochrysen bildet dicke, sternförmig gruppirte Prismen, schmilzt bei 209° und sublimirt unzersetzt in langen gelben Nadeln. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, leichter in Benzol und Eisessig. Kocht man fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., so entsteht der von Laurent als „nitrite de chrysénase“ bezeichnete Körper, der ein Gemenge von *Dinitrochrysen* mit Mono- und Tetranitrochrysen ist. Unterwirft man dieses Gemenge der Sublimation, so verkohlt das Tetranitrochrysen, während Dinitrochrysen und geringe Mengen von Mononitrochrysen sublimiren, die sich leicht durch Benzol oder Eisessig trennen lassen. Aus letzterem krystallisirt das Dinitrochrysen in feinen gelben Nadeln, welche erst über 300° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist es kaum löslich, etwas mehr in Eisessig. Das *Tetranitrochrysen* $C_{18}H_8(NO_2)_4$ entsteht aus obigen Nitroderivaten durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder längeres Kochen mit sehr concentrirter Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben Nadeln, ist in Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich auch wenig in Eisessig, schmilzt oberhalb 300° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. — Ein Hydrür des Chrysens konnte weder durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200° erhalten werden. — Die Richtigkeit der Behauptung von Schmidt (1), dafs C. Liebermann (2) bei Seiner Untersuchung über Chrysen ein unreineres Material

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1867. — (2) Jahresber. f. 1870, 572.

t habe, stellt Liebermann (1) in Abrede und recla-
 seine Untersuchung die Priorität, worauf Schmidt (2)

chultz (3) erhielt als *Nebenproduct bei der Darstel-*
Diphenyls nach der Fittig'schen (4) Methode einen
 wasserstoff, dessen Analyse der Formel $C_{18}H_{12}$ entspre-
 Zahlen ergab. Destillirt man das nach dieser Methode
 Rohproduct, so folgt nach dem Diphenyl über 360°
 s bromhaltiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen
 enwasserstoff abscheidet, der aus Alkohol in langen,
 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Er entsteht auch
 hitzen des Oels mit Natrium. Mit Pikrinsäure ver-
 sich nicht.

Emilian (5) hat das von Kekulé und Franchi-
 i) beschriebene *Triphenylmethan* $CH(C_6H_5)_3$ erhalten
 stündiges Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol,
 und Phosphorsäureanhydrid auf 130 bis 140° . Zur Rein-
 g des Triphenylmethans wird der Röhreninhalt mit
 gewaschen und darauf destillirt, wobei es über 360° als
 Oel übergeht, das nach einiger Zeit krystallinisch
 Zur Entfernung eines in geringer Quantität beige-
 Oeles werden die Krystalle mit kaltem Weingeist ge-
 und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Aus-
 trägt circa 50 Proc. des angewandten Benzhydrols.

der Eigenschaften des Triphenylmethans bestätigt
 an die Angaben von Kekulé und Franchimont.
 Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylmethan
 ende, sehr leicht lösliche *Triphenylmethantrisulfosäure*
 leicht lösliches *Baryumsalz*, das durch Alkohol aus
 rigen Lösung vollständig gefällt wird und lufttrocken
 amensetzung $[CH(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_2 + 8H_2O$ hat. Beim
 n der Sulfosäure mit Aetkali entsteht ein in Aether

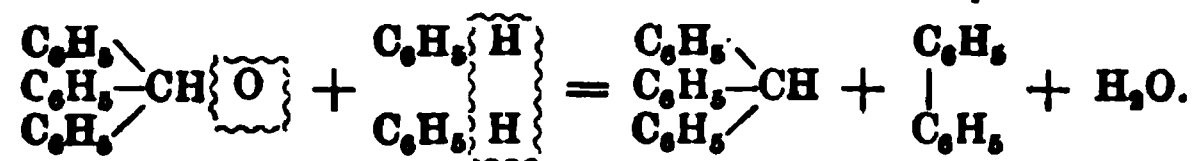
tsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1407. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874,
 1) Ann. Chem. 174, 228. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. —
 .. ch. Ges. Ber. 1874, 1208. — (5) Jahresber. f. 1872, 377.

leicht löslicher, in farblosen Nadeln krystallisirender phenolartiger Körper, welcher an der Luft sich schnell roth färbt und theilweise verharzt. Beständiger ist die aus dem Phenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellte, in dünnen farblosen Blättchen krystallisirende, bei 180° schmelzende Acetylverbindung. — Rauchende Salpetersäure löst Triphenylmethan leicht schon in der Kälte und aus der dunkelgelben Lösung fällt Wasser ein zähes gelbes Oel. Bei Behandlung desselben mit wenig Chloroform hinterbleibt das gebildete *Trinitrotriphenylmethan* $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_3$ als hellgelbes Pulver. Es ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Aceton und Benzol dagegen leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen gelben Schuppen, schmilzt bei 203° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne Verpuffung. — Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol. Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff 2 Atome Brom, so entweicht Bromwasserstoff und nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein braunes Oel, das bei Behandlung mit Wasser zu einer festen Masse von *Triphenylcarbinol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{OH}$ erstarrt (1). Zur Entfernung geringer Mengen brauner schmieriger Körper behandelt man das Rohproduct mit Petroleumäther, der es farblos hinterläßt. Noch leichter erhält man das Triphenylcarbinol, indem man Triphenylmethan so lange mit Chromsäuregemisch kocht, bis die oben schwimmende ölige Schicht krystallinisch geworden ist. Nach dem Waschen mit kochendem Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol ist es rein. Es schmilzt bei 157° , siedet über 360° unzersetzt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und krystallisirt bei langsamem Verdampfen der Lösungsmittel in glänzenden harten sechsseitigen Platten. Nach Messungen von Hintze gehören die Krystalle dem monoklinen System an. Axenverhältniß : a (Klinodiagonale) : b (Orthod.) : c = 0.75188 :

(1) Wendet man auf 1 Mol. Triphenylmethan mehr als 2 Atome Brom an, so erhält man eine braune schmierige Masse, die nicht krystallisirt und sich unter stürmischer Entwicklung von Bromwasserstoff beim Erhitzen zersetzt.

1 : 0.62971. Neigung von $a : c = 119^{\circ}41'50''$. Comb. : $\infty P . P . 0 P . - 3 P_{\infty} . - 2 P_{\infty}$. Das Triphenylcarbinol lässt sich mit Natronkalk unverändert destilliren. Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Natriumamalgam wirken darauf nicht ein. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe und wird daraus durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Brom und Salpetersäure geben schwer zu reinigende Substitutionsproducte. Die bei Behandlung von Triphenylcarbinol mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid entstehenden Aether werden schon durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt. Bei Destillation des Essigsäureäthers entsteht unter theilweiser Verkohlung Essigsäure und Triphenylmethan. — Beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in wasserfreiem Toluol mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine unlösliche pulverige *Natriumverbindung*, die sehr hygroskopisch ist und mit Wasser sofort in Aetznatron und Triphenylcarbinol zerfällt. — Beim Vermischen von PCl_5 mit Triphenylcarbinol erwärmt und verflüssigt sich die Masse und es destillirt unter Chlorwasserstoffentwicklung Phosphoroxychlorid über. Das zurückbleibende *Triphenylmethanchlorür* $(C_6H_5)_3CCl$ erstarrt beim Erkalten zu einer strahligkrystallinischen Masse. Beim Erhitzen auf 150° beginnt es sich unter Chlorwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich langsam, mit kochendem sofort in Salzsäure und Triphenylcarbinol. Kocht man das Chlorür mit absolutem Alkohol und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich der gebildete *Triphenylcarbinoläthyläther* $(C_6H_5)_3C(OC_2H_5)$ als farbloses Oel aus, das nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Er ist in Aether, Benzol und heißem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in kleinen undeutlichen Krystallen aus, die bei 78° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in einem Luftstrome unzersetzt destilliren. — Beim Erhitzen auf ca. 200° zersetzt sich das Triphenylmethanchlorür in Salzsäure und *Diphenylphenylenmethan* $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)$. Letzteres ist in Aether und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in heißem Alkohol und kochendem Eisessig leicht lös-

lich. Aus Eisessig krystallisirt es in seideglänzenden feinen verfilzten Nadeln, schmilzt bei 138° und destillirt unzersetzt bei einer sehr hohen Temperatur. — Erhitzt man Triphenylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 , so entsteht Triphenylmethan und Diphenyl; Bildung von Tetraphenylmethan konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaction verläuft demnach gemäß der Gleichung:



Trägt man in eine kochende Lösung von Triphenylmethanchlorür in Benzol Zink ein, so entwickelt sich heftig Chlorwasserstoff und bei Destillation des Productes geht nur Benzol und Diphenylphenylenmethan über, während viel Kohle hinterbleibt.

Nach W. Hemilian (1) entsteht bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von Benzhydrol in Toluol mit Phosphorsäureanhydrid in nahezu theoretischer Menge *Diphenylmethylphenylmethan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$. Der durch mehrmalige Destillation gereinigte Kohlenwasserstoff ist eine farblose, schwach aber eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die erst bei sehr hoher Temperatur siedet und auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die bei Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom entstehenden Derivate sind schwer zu reinigen. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht daraus eine *Oxysäure*

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H} \end{array} \end{array}$, welche man durch Auskochen des Reactionproductes mit viel Barytwasser und Zersetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure als weißes Pulver erhält. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Nadeln. Sie schmilzt bei 187° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das *Baryum Salz* $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich bei langsamem Erkalten der (durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreiten) Lösung in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, zolllangen Nadeln

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1209.

aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure. Das *Kalium-* und *Natrium-*salz sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheiden sich beim Eindampfen der Lösungen als schweres, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab.

Nach E. Hepp (1) entsteht bei der trockenen Destillation des bei Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Mesitylen und Dichloräther oder Monochloracetal resultirenden *Hexamethyldiphenylmonochloräthans* (2) in geringer Menge ein ziemlich hochsiedendes Oel, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens (3) zeigt und höchst wahrscheinlich *Hexamethylisostilben* $\text{CH}_2=\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3]_2$ ist. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird dadurch zuerst entfärbt, dann entweicht Bromwasserstoff und es hinterbleibt ein bei längerem Stehen an der Luft theilweise erstarrendes Oel. Man erhält so Prismen, die bei niedriger Temperatur schmelzen. Das Oel scheint sich bei der Destillation theilweise zu zersetzen.

W. Smith und J. M. Poynting (4) erhielten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von *Isodinaphtyl* (5) in Schwefelkohlenstoff einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ und bei Behandlung von *Isodinaphtyl* mit Brom eine Verbindung, deren Analyse einen der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{Br}_7$ entsprechenden Bromgehalt ergab. Beide Körper sind weiß, amorph, leicht löslich in Aether, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen von *Isodinaphtyl* mit Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, die sich leicht in Wasser löst und nach Smith und Poynting schon bei niedriger Temperatur in kleinen Nadeln sublimirt. Ihre wässrige Lösung fluorescirt hellblau.

J. Grabowski (6) hat *Dinaphtylmethan* $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 377 und diesen Bericht S. 416. — (3) Dieser Bericht S. 416. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 854. — (5) Jahresber. f. 1870, 568. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1605.

Behandlung von Naphtalin mit Methylal und Schwefelsäure dargestellt. Da die Wirkung der letzteren außerordentlich stark ist, verfährt man bei der Darstellung des Dinaphtylmethans am besten in folgender Weise. Eine Lösung von 5 Th. Naphtalin in 20 Th. Chloroform vermischt man mit 1 Th. Methylal und setzt unter beständigem Abkühlen und starkem Schütteln 10 Th. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu. Die Mischung bleibt dann unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Darauf versetzt man mit ca. 30 Th. Wasser, destillirt das Chloroform ab und kocht den auf einem Tuch gesammelten und ausgewaschenen Rückstand mit Aether aus. Das beim Destilliren der ätherischen Lösung hinterbleibende Product wird aus einer Retorte destillirt, bis die Temperatur über 300° steigt; darauf wird die Retorte abgekühlt und die pechartige schwarze Masse aus einer kleineren Retorte weiter destillirt. Das Destillat erstarrt in Berührung mit Alkohol zu einer krystallinischen Masse, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Bei der ersten Krystallisation setzt sich zuerst ein braunes Oel ab, von dem man die klare Lösung abgießt, wodurch eine raschere Reinigung erreicht wird. Die Ausbeute an Dinaphtylmethan ist kaum der Menge des angewandten Methylals gleich. Das Dinaphtylmethan krystallisirt aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen, schmilzt bei 109° , destillirt über 360° unzersetzt und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu vertragen, da die bei der ersten Krystallisation sich zuerst absetzende ölige Masse beim Destilliren durch eine glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel Dinaphtylmethan liefert. Es ist in Aether, Chloroform und Benzol sehr löslich und löst sich in circa 15 Th. siedendem und 120 Th. kaltem Alkohol. Selbst bei 20 stündigem Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 140° bleibt es fast vollkommen unverändert. Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure liefert es eine Sulfosäure. — Die *Dinaphtylmethanpikrinsäure* $C_{21}H_{16}, 2C_6H_3(NO_2)_3(OH)$ erhält man durch Auflösen von 1 Mol. Dinaphtylmethan und 2 Mol. Pikrinsäure in möglichst wenig siedendem Chloroform und Vermischen beider Lösungen. Beim Erkalten setzen sich

rothgelbe Prismen ab, die man mit Chloroform auswäscht. Sie schmilzt bei 142 bis 143°, verpufft schwach beim Erhitzen und wird durch Alkalien leicht zersetzt. — Dinaphtylmethan wird durch Salpetersäure (selbst gewöhnliche) sehr leicht nitriert. Es löst sich in 10 Th. kalter rauchender Salpetersäure sehr bald auf und nach 12 bis 14 Stunden setzt sich das gebildete *Tetra-nitrodinaphtylmethan* $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$ in kleinen rhombischen, fast farblosen Krystallen ab, die nach dem Auswaschen und Auskochen mit Eisessig und Alkohol rein sind. Es färbt sich am Licht goldgelb, scheint sich bei 260 bis 270° zu zersetzen ohne zu schmelzen und verpufft schwach beim Erhitzen. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Anilin. — *Dibromdinaphtylmethan* $C_{21}H_{14}Br_2$ erhält man durch Versetzen einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Dinaphtylmethan mit 2 Mol. Brom, wobei man mit Wasser kühlt. Das Rohproduct wird zuerst mit kaltem, dann mit heißem Alkohol gewaschen und aus wenig Benzol umkrystallisirt. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es besser, nach dem Auflösen in Benzol etwa die Hälfte Alkohol zuzusetzen. Es krystallisirt aus Alkohol-Benzol in zu Warzen vereinigten farblosen kurzen Nadeln, schmilzt bei 193° und zersetzt sich zum kleineren Theil beim Destilliren. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Chloroform viel leichter löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert.

E. Hepp (1) erhielt durch trockene Destillation von *Dinaphtylmonochloräthan* (aus Monochloraldehyd und Naphtalin (2)) ein über 360° siedendes Oel, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. Es verbindet sich mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung zu einem zähflüssigen Oel. Aus seinem Verhalten bei der Oxydation durch Salpetersäure, wobei es wie das Methylnaphtalin (3) eine schlecht charakterisirte Nitrosäure liefert,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1419. — (2) Jahresber. f. 1873, 377. — (3) Jahresber. f. 1870, 564.

schließt H e p p, dass es als *Dinaphtylstilben* $C_{10}H_7-CH=CH-C_{10}H_7$ zu betrachten sei.

C. Engler und H. E. Berthold (1) erhielten das schon früher von Engler und Heine (2) dargestellte *Triphenylbenzol* $C_{24}H_{18}$ durch Behandlung von Acetophenon mit Chlorwasserstoff. Sättigt man Acetophenon mit trockenem Chlorwasserstoff und läßt bei lauwarmer Temperatur mehrere Tage stehen, so scheidet sich Triphenylbenzol in reichlicher Menge ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit liefert bei erneuter Behandlung mit Salzsäure wieder Triphenylbenzol und läßt sich durch Wiederholung der Operation circa 60 Proc. des angewandten Acetophenons in festes Product verwandeln. Aus der letzten Mutterlauge läßt sich eine weitere Menge durch verdünnten Alkohol fällen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus Aether erhält man das Triphenylbenzol rein in farblosen durchsichtigen Krystallen, welche nach Messungen von v. Fritsch dem rhombischen System angehören. Axenverhältniß : a (Brachydiagonale) : b : (Makrod.) : c = 0.77219 : 1 : 0.44075. Comb. : ∞P . $\infty \bar{P}\infty$. $\infty \bar{P}2$. $\bar{P}\infty$. 0P. Die Krystalle sind meist tafelartig nach $\infty \bar{P}\infty$; 0P tritt nur als schmale Leiste auf. Es ist der Winkel von $\infty \bar{P}\infty$: ∞P = $127^{\circ}40'30''$; $\infty \bar{P}\infty$: $\bar{P}\infty$ = $119^{\circ}43'$. Das Triphenylbenzol schmilzt bei 169 bis 170° und siedet oberhalb des Siedepunktes des Schwefels. Es ist schwer löslich in wässerigem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. *Monobromtriphenylbenzol* $C_{24}H_{17}Br$ entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Triphenylbenzol und Brom in Schwefelkohlenstoff und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als Harz, aus dem man es durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, bei 104° schmelzenden Nadelchen erhält.

J. Weiler (3) hat das *Diphenylphenylmethan* $CH_2(C_6H_4-C_6H_5)_2$ dargestellt. 15 g Diphenyl werden in 250 g Eisessig gelöst,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1123. — (2) Jahresber. f. 1873, 490. —

(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1188.

hierauf 5 g Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaction mit ein wenig einer Mischung gleicher Volume Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden, 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 g Eisessig und 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12stündigem Stehen weitere 200 g Schwefelsäure. Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene gut ausgewaschen und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem alles unveränderte Diphenyl übergegangen ist, steigt die Dampftemperatur schnell bis über 360° und destillirt das Diphenylphenylmethan über. Dasselbe wird in Benzol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei es sich in kleinen farblosen glänzenden durchsichtigen Krystallen ausscheidet, die nach C. Hintze dem monoklinen Systeme angehören. Schmelzp. 162° (uncorr.). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, - Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit blauer Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigt; durch Wasser wird diese Lösung wieder entfärbt. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf. Es verbindet sich mit Pikrinsäure nicht. Wird es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekocht, so geht es in *Diphenylphenylketon* (*Diphenylbenzophenon*) $C_{25}H_{18}O$ über. Dieses zeigt ein äußerst geringes Krystallisationsvermögen und scheidet sich aus seinen Lösungen meist in körnigen Aggregaten aus. Einmal wurde beim Umkrystallisiren aus Aceton die Bildung von kleinen, büschelförmig gruppirten Nadelchen beobachtet. Es ist unlöslich in Wasser, in Benzol leicht, in Aceton und Eisessig schwerer, in Alkohol und Aether schwer löslich. Schmelzp. 226° (uncorr.). Wird es mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in *Diphenylbenzhydrol* $C_{25}H_{20}O$ über, das in weissen, bei 151° (uncorr.) schmelzenden Nadelchen krystallisirt und in Alkohol und Benzol ausserordentlich leicht löslich ist.

J. Riban (1) hat *Tetraterebenthen* $C_{40}H_{64}$ erhalten durch Behandlung von Terebenthen mit Antimonchlorür. Zur Darstellung des Tetraterebenthens versetzt man Terebenthen unter Umschütteln mit Antimonchlorür in der Weise, daß die Temperatur nicht über 50° steigt, unterbricht die Operation, wenn nur noch schwache Wärmewirkung stattfindet, behandelt das Product zuerst mit kaltem, dann mit heißem absolutem Alkohol, löst den festen Rückstand in Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und erhitzt die hinterbleibende feste Masse eine Stunde lang im Vacuum auf 240° . Das so erhaltene Tetraterebenthen gleicht dem Colophonium, ist amorph, brüchig, blaß citronengelb, vollkommen durchscheinend, besitzt einen muscheligen Bruch, läßt sich zu einem weißen Pulver zerreiben und wird beim Reiben elektrisch. Es ist fast unlöslich in Alkohol, löst sich dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum und Terpentinöl und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als farbloser Firnis. Es ist rechtsdrehend, $\alpha_D = +20^{\circ}$. Spec. Gew. bei $0^{\circ} = 0.977$. Es erweicht gegen 100° und siedet bei beginnender Rothgluth unter Zersetzung, wobei ein bei 176° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Colophen $C_{20}H_{32}$ und andere in Alkohol lösliche, hochsiedende Producte entstehen. Das gepulverte Tetraterebenthen absorbirt, namentlich beim Erwärmen, Sauerstoff aus der Luft; dabei entsteht jedoch keine Säure. — Behandelt man fein gepulvertes Tetraterebenthen unter zeitweiligem Zerreiben des Productes so lange mit trockenem Chlorwasserstoff, bis keine Gewichtsvermehrung mehr eintritt, so erhält man das *Monochlorhydrat* $C_{40}H_{64}, HCl$. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Tetraterebenthens entsteht das *Dichlorhydrat* $C_{40}H_{64}, 2HCl$ resp. *Dibromhydrat* $C_{40}H_{64}, 2HBr$. Das Dichlorhydrat erhält man durch Verdampfung des Aethers und Erhitzen des Rückstandes im Vacuum auf 100° als brüchige, leicht zerreibliche Masse.

(1) Compt. rend. 79, 889; Bull. soc. chim. [2] 22, 253.

Aromatische Alkohole.

J. Guareschi (1) hat *Benzylalkohol* aus Benzamid dargestellt durch Eintragen von Natriumamalgam in eine mit etwas Wasser versetzte, kalt gehaltene, ätherische Lösung des Amids, wobei die Flüssigkeit durch Salzsäure stets sauer erhalten wurde. Dabei bildete sich eine kleine Menge von Benzaldehyd. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach gemäß der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{NH}_3$ und ist die Ausbeute an Benzylalkohol eine gute.

Br. Radziszewski (2) hat den von Emmerling und Engler (3) beschriebenen *secundären Aethylbenzolalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH}_3$ aus Phenylbromäthyl (4) dargestellt. Phenylbromäthyl wird in dem doppelten Volum Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge von trockenem essigs. Silber versetzt. Das Gemisch erwärmt sich bedeutend und es entsteht neben Bromsilber und etwas Styrol der *Essigsäureäther des secundären Aethylbenzolalkohols*, den man durch anhaltendes Auswaschen mit Eisessig aus dem Bromsilber auszieht. Der Aether zersetzt sich beim Fractioniren theilweise in *Styrol* und Essigsäure. Er siedet bei 213 bis 216°, besitzt einen angenehmen Geruch nach Jasmin und hat ein spec. Gew. = 1.05 bei 17°. Bei Einwirkung von concentrirter alkoholischer Kalilauge entsteht überwiegend Styrol und Metastyrol, aber beim Erwärmen des Aethers mit wässriger Natronlauge, die mit etwas Alkohol versetzt ist, erhält man den secundären Aethylbenzolalkohol. Er siedet constant bei 202 bis 204° und liefert bei der Oxydation Acetophenon. Der nach den Angaben von Emmerling und Engler dargestellte Alkohol siedet nach Fr. Miazga ebenfalls bei 202 bis 204° und liefert beim Eintropfen in Acetylchlorid vorwiegend Essigsäure und *Phenylchloräthyl*, aus dem bei Behandlung mit essigs. Silber ein mit dem oben beschriebenen identischer Aether entsteht.

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 465; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1462 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 140. — (3) Jahresber. f. 1871, 462. — (4) Dieser Bericht S. 389.

Ph. Barbier (1) erhielt bei der Destillation von *Benzylsulfid* (2) neben Stilben einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}S$, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol weißse glänzende Blättchen bildet, bei 168 bis 169° schmilzt und leicht sublimirt. Mit Fritzsche's (3) Reagens liefert er hellgelbe rhombische Blättchen, mit Pikrinsäure eine sehr unbeständige, in feinen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung und bei Oxydation mit Chromsäure Benzaldehyd.

C. Schöller (4) hat versucht, durch Einwirkung von *Methyljodid* auf *Benzylsulfid* Dibenzylmethylsulfinjodid darzustellen, erhielt jedoch an dessen Stelle ein Gemenge von *Benzyl dimethylsulfinjodid* und *Trimethylsulfinjodid*. Lässt man ein Gemenge von 2 Th. Methyljodid und 3 Th. Benzylsulfid 2 Tage lang stehen oder digerirt es 10 Stunden lang bei 100°, so erhält man ein rothbraunes Oel. Man schüttelt dasselbe mit Wasser, filtrirt von einer öligen Masse durch ein benetztes Filter ab, führt die in Lösung befindlichen Jodide durch Schütteln mit Chlorsilber in Chloride über und fällt fractionirt mit Platinchlorid. Zuerst scheidet sich hierbei das *Benzyl dimethylsulfinplatinchlorid* $[C_7H_7(CH_3)_2SCl]_2PtCl_4$ in langen orangerothen Nadeln aus, zuletzt das von Cahours (5) beschriebene *Trimethylsulfinplatinchlorid* $[(CH_3)_3SCl]_2PtCl_4$. Es setzten sich demnach Methyljodid und Benzylsulfid um zu Benzyljodid und Methylsulfid :



Das Methylsulfid verbindet sich dann einerseits mit Benzyljodid zu Benzyl dimethylsulfinjodid $C_7H_7(CH_3)_2SJ$ und andererseits mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ$. Bei dieser Reaction wird höchstens die Hälfte des entstandenen Benzyljodids zur Bildung von Sulfinverbindungen verbraucht, die andere Hälfte hinterbleibt in der oben erwähnten öligen Masse. Aus letzterer stellte Schöller durch Destillation mit Wasserdämpfen und

(1) Compt. rend. 78, 1772. — (2) Jahresber. f. 1865, 546. — (3) Jahresber. f. 1867, 602. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1274. — (5) Jahresber. f. 1865, 477.

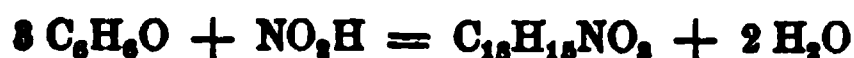
Digestion des Destillats mit Ammoniak *Tribenzylamin* (1) dar. — Die Einwirkung von *Aethyljodid* auf *Benzylsulfid* verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Digerirt man das Gemenge bei 100° und verfährt weiter wie oben angegeben, so erhält man das in Nadeln krystallisirende *Benzyl-diäthylsulfonplatinchlorid* $[C_7H_7(C_2H_5)_2SCl]_2PtCl_4$.

Phenole.

C. Liebermann (2) machte Mittheilung über einige bei *Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure auf Phenole entstehende Farbstoffe*. Das zur Darstellung dieser Körper erforderliche Reagens erhält man durch Eintragen von 5 Proc. salpetrigs. Kalium in reine concentrirte Schwefelsäure und Schütteln zur Absorption der Dämpfe. Unter sehr wenig abweichenden Bedingungen entstehen bei Behandlung von Phenolen mit diesem Reagens verschiedene, sehr schwer von einander trennbare Farbstoffe, welche nicht krystallisiren. Ihre Reinheit läßt sich am besten aus den Farbtönen der alkalischen Lösung erkennen. Es ist für die Darstellung reiner Verbindungen nöthig, Temperatur und Mengenverhältnisse auf's Genaueste einzuhalten und in öfter wiederholten kleineren Operationen statt im Großen zu arbeiten. Die Darstellung des *Phenolfarbstoffes* geschieht in folgender Weise. 5 g Phenol werden mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemischt, um die Bildung von Phenolparasulfosäure zu verhindern. Darauf versetzt man mit 20 g des Reagenses, das man im Laufe von etwa 15 Minuten unter Umschütteln in solchen Antheilen zusetzt, daß die Temperatur dauernd auf 40 bis 50° steigt, ohne sie wesentlich zu überschreiten. Die Phenollösung wird zuerst braun,

(1) Jahresber. f. 1856, 581; f. 1867, 509. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 247, 806 u. 1098.

dann schön blau; zuletzt tritt gewöhnlich schwache Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter gutem Umrühren in viel kaltes Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Substanz kann ohne Veränderung bei 130° getrocknet werden. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, das sich in Alkohol leicht löst und von Alkalien mit rein königsblauer Farbe gelöst wird. Er entsteht nach der Gleichung :



und besitzt also nicht die von Baeyer und Caro (1) dafür angenommene Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Der Farbstoff ist sehr leicht reducirbar; die reducirte Lösung verhält sich der in der Lex'schen (2) Reaction auf Phenol erhaltenen ähnlich. — Zur Gewinnung des *Orcinfarbstoffes* übergießt man 10 g Orcin mit 10 g Schwefelsäure und versetzt allmählich mit 40 g Reagens. Die Lösung, welche schön purpurroth werden muß, wird in viel Wasser eingegossen, darauf der orangerothe Niederschlag nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet. Der hierbei als cantharidengrün glänzende Masse hinterbleibende Farbstoff löst sich in Alkalilösung purpurn mit starker Zinnoberfluorescenz und besitzt nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$. Er ist dem Diazo-resorcin von Weselsky (3) homolog und entsteht nach der Gleichung :



Bei Behandlung des Orcins mit salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure erhält man meist mehrere Farbstoffe, welche in Alkohol verschieden löslich sind. Der in Alkohol schwer lösliche

(1) Dieser Bericht: Amine. Liebermann hat sich davon überzeugt, daß der von Baeyer und Caro dargestellte Phenolfarbstoff mit dem Seinigen identisch ist. Auch liefert *Nitrosophenol* mit Orcin oder Resorcin und Schwefelsäure äußerlich denen ganz ähnliche Farbstoffe, welche man bei Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure auf ein Gemisch von Phenol und Orcin resp. Resorcin erhält. — (2) Jahresber. f. 1870, 589. — (3) Jahresber. f. 1871, 723.

Theil giebt eine blauviolette alkalische Lösung mit brauner Fluorescenz und enthält weniger Stickstoff. Auch der von *Weselsky* (1) beschriebene Orcinfarbstoff besitzt eine andere Zusammensetzung. — Den *Thymolfarbstoff* erhält man durch Vermischen von 10 g sehr fein gepulvertem Thymol mit 10 g Schwefelsäure und Versetzen mit 30 bis 40 g Reagens. Der Zusatz des Reagenses muß sofort nach dem Mischen des Thymols mit Schwefelsäure geschehen, da sich sonst eine Thymolsulfosäure bildet, welche der Reaction einen anderen Verlauf giebt. Es entsteht eine grüne, dann blaue Lösung, bei deren Darstellung Gasentwicklung vermieden werden muß. Diese Lösung wird mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, darauf nach mehrstündigem Stehen in sehr viel Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen. Die so erhaltene violette harzige Masse löst sich in Alkohol mit violettrother Farbe. Der Thymolfarbstoff besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}N_2O_4$ und entsteht nach der Gleichung:



Die von *Kopp* (2) angegebene Reaction auf *Resorcin* mit Schwefelsäure tritt nach *Liebermann* bei Anwendung reiner Schwefelsäure nicht ein und beruht auf der Gegenwart von salpetriger Säure. Das *Liebermann'sche* Reagens liefert sie mit concentrirter wässriger Resorcinlösung momentan. Der entstehende Farbstoff ist in Alkalien mit fuchsinrother, intensiv zinnoberroth fluorescirender Farbe löslich, und hierin, wie in der Farbe seiner Schwefelsäurelösung, mit *Weselsky's* (3) *Diazo-resorufin* identisch. Die Bildung der beschriebenen Farbstoffe ist fast quantitativ. In unreinem Zustande sind sie wenig, in reinem selbst in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig. So wird durch Ammoniak oder Kali bei 200° der Phenolfarbstoff in seiner Hauptmenge nur reducirt und nimmt an der Luft sofort wieder die königsblaue Farbe an. Auch *Parakresol* (aus

(1) Dieser Bericht S. 480. — (2) Jahresber. f. 1873, 422. — (3) Jahresber. f. 1871, 724.

Toluolsulfosäure), *Orthokresol* (aus Pseudotoluidin) und *Phloroglucin* liefern bei Behandlung mit salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure Farbstoffe. Bei anderen Phenolen wurden zwar Farbenercheinungen beobachtet, wie beim α -Naphthol, das schon in Spuren intensiv grüne Lösungen giebt, aber die Isolirung der Farbstoffe gelang nicht. Thierische Faser wird durch diese Farbstoffe in wässerigen oder schwach alkalischen Bädern nicht angefärbt. Wendet man aber zur Lösung dieser Farbstoffe verdünnte alkoholische schwach saure Lösungen an, oder versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, so färben sie Seide zum Theil mit recht schönen Farben an. Der Phenol-, Kresol- und Resorcinfarbstoff geben Oliven- bis Chamoisfärbungen, der Orcinfarbstoff färbt rothorange, der Thymolfarbstoff violett.

A. Ladenburg (1) hat die *Identität der Phenole aus Salicylsäure* (2), *Paraoxybenzoësäure* (2) und *Oxybenzoësäure* (3) mit dem aus Theer dargestellten Phenol nachgewiesen. Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure wurden durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, Oxybenzoësäure durch Erhitzen mit Kalk zersetzt, da beim Erhitzen letzterer Säure mit verdünnter Schwefelsäure auf 230° oder rauchender Salzsäure auf 270° keine Kohlensäureabspaltung erfolgte. Die Eigenschaften der erhaltenen Phenole sind in Folgendem zusammengestellt :

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew. bei 46°	Spec. Gew. bei 56°
Phenol aus				
Theer	182·1°	38 bis 40°	1·0558	1·0468
Paraoxybenzoësäure	182·1° bei 757·2 mm	38 bis 40°	1·0567	1·0470
Salicylsäure	182·1° bei 757·2 mm	39°	1·0560	1·0467
Oxybenzoësäure	182·3 bis 182·6° bei 761·3 mm	39·5°	1·0559	1·0476.

Nach A. M. Read (4) löst sich reines *Phenol* leicht in dem gleichen Volum Ammoniak vom spec. Gew. 0·900. Die Lösung färbt sich nach etwa 12 bis 30 Stunden blau.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1686. — (2) Jahresber. f. 1866, 385. — (3) Jahresber. f. 1851, 416. — (4) Arch. Pharm. [8] 4, 444 aus American Journal of Pharmacy [4] 3, 290.

W. A. Tilden (1) erhielt durch Einwirkung von *Nitrosylchlorid* (NOCl) auf *Phenol*, welches in dem doppelten seines Gewichtes Eisessig gelöst war und kühl gehalten wurde, eine schwarze Masse, während Stickoxyd, Chlorwasserstoff und Kohlensäure entwichen. Durch heisse Wasserdämpfe konnte aus dem Reactionsproduct eine feste Verbindung destillirt werden, welche sich als *Chloranil* erwies und in der vom letzteren abfiltrirten Flüssigkeit befand sich ein stickstoffhaltiger, erdiger, brauner, organischer Körper neben Chlorammonium.

Versetzt man, nach S. Cotton (2), *Phenol* mit Chlorkalk und fügt darauf Ammoniak hinzu, so tritt eine Blaufärbung ein. Unterchlorigs. Alkalien und unterbromigs. Salze geben dieselbe Reaction, letztere viel intensiver. — Tröpfelt man in eine Lösung von Phenol in Ammoniak vorsichtig Chlorwasser so, daß noch Ammoniak unzersetzt bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün, wird aber rasch blau; beim Ansäuern geht der blaue Farbstoff in einen rosarothenen über, der durch Alkalien wieder in den blauen verwandelt wird. Brom giebt diese Reaction noch besser. — Behandelt man Anilin mit Chlorwasser und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Phenol blau wird. Unterchlorigs. Salze geben ähnliche Reactionen.

F. Krafft (3) hat aus dem von Merz und Weith (4) beschriebenen Thioanilin durch Ueberführung desselben in die Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren mit Alkohol *Phenylsulfid* (*Thiobenzol*) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ dargestellt. Das so erhaltene Phenylsulfid siedet bei 288 bis 289° (uncorr.) und ist, wie die Vergleichung der Derivate ergab, mit dem durch trockene Destillation des vom Phenylsulfhydrat sich herleitenden Bleisalzes und dem aus benzolsulfos. Natrium dargestellten Phenylsulfid identisch (5). Die Zersetzung des benzolsulfos. Natriums wird sehr erleichtert durch Anwendung eines von Spring auf-

(1) Chem. Soc. J. [2] 113, 851. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 8. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 384 u. 1164. — (4) Jahresber. f. 1870, 760. — (5) Jahresber. f. 1865, 532; f. 1867, 628.

gefundenen Verfahrens, welches darin besteht, benzolsulfos. Salz mit Phosphorpentasulfid zu behandeln. Das dabei entstehende gelbrothe Oel wird durch frisch reducirtes Kupferpulver unter Selbsterwärmung entfärbt und ist nach zweimaliger Rectification fast reines Phenylsulfid. Beim Eintragen desselben in starke Salpetersäure und Reduciren des nach kurzer Zeit gebildeten Nitrokörpers entsteht *Thioanilin* $(C_6H_4-NH_2)_2S$, das bei 106° schmilzt und aus heissem Wasser in dünnen glänzenden Nadeln krystallisirt. Das bei Einwirkung von Brom auf Thiobenzol entstehende *Bromthiobenzol* $(C_6H_4Br)_2S$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 109 bis 110° . Es läßt sich auch erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Diazothiobenzolperbromid. Das *Chlorthiobenzol* $(C_6H_4Cl)_2S$ entsteht bei Behandlung von Thiobenzol mit Chlor, oder durch Erhitzen von Diazothiobenzolplatinchlorid. Es gleicht der Bromverbindung und schmilzt bei 88 bis 89° . Das *Jodthiobenzol* $(C_6H_4J)_2S$ kann aus Phenylsulfid nur nach der Methode von Kekulé (1), also durch Anwendung von Jodsäure, nicht aber vermittelt Quecksilberoxyd erhalten werden. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften ganz den vorerwähnten Verbindungen und schmilzt bei 138 bis 139° . Derselbe Körper entsteht beim Hinzufügen von verdünnter Jodwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung von schwefels. Diazothiobenzol. Bei Zersetzung des schwefels. Diazobenzols durch Wasser entsteht *Oxythiobenzol* $(C_6H_4.OH)_2S$, das aus der alkalischen Lösung durch Säuren in stark glänzenden Blättchen gefällt wird und bei etwa 143 bis 144° schmilzt. *Thiobenzolsulfosäure* $(C_6H_4.SO_3H)_2S$, erhält man leicht durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure. Ihre Salze krystallisiren gut.

Nach C. Gräbe (2) läßt sich das *Diphenyldisulfid* $(C_6H_5)_2S_2$ (3) nicht unverändert destilliren. Bei etwa einstündigem Kochen von Diphenyldisulfid und darauffolgender Destillation erhielt

(1) Jahresber. f. 1866, 554. — (2) Ann. Chem. **134**, 189. — (3) Jahresber. f. 1867, 628.

Gräbe fast reines *Diphenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$, während eine schmierige Masse im Siedegefäß zurückblieb. Nur aus einer Retorte, in der der Dampf nicht hoch zu steigen hat, läßt sich das Disulfid größtentheils unverändert destilliren; ein Thermometer, bei dem nur die Kugel vom Dampf umspült war, zeigte dabei 310° .

J. Post (1) stellte Betrachtungen an über die *Constitution substituierter Phenole*, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Nach J. G. Kramers (2) siedet das nach Faust und Müller (3) dargestellte *Metachlorphenol* bei 175 bis 176° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; 760 mm Druck), erstarrt in einer Kältemischung zu einer dem krystallisirten Phenol gleichenden Masse, schmilzt bei 7° und wird in angesäuerter alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam nicht angegriffen.

A. Faust und H. Müller (4) theilten Ihre (5) Untersuchung über *Metachlorphenol und dessen Nitroderivate* ausführlicher mit.

Nach A. Faust (6) krystallisirt das *Parachlormetanitrophenolbaryum* (7) nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. H_2O . Das *Metanitrodichlorphenolkalium* (8) krystallisirt mitunter auch mit 1 Mol. H_2O . Es gelang Faust nicht, das von Petersen und Bähr-Predari (9) beschriebene *Dinitrochlorphenol* vom Schmelzp. 114° darzustellen.

H. E. Armstrong und J. D. Brown (10) haben nachgewiesen, daß beim Erhitzen des bei 125° schmelzenden *Dichlornitrophenols* (11) aus Nitrophenol vom Schmelzp. 110° der ganze Stickstoff als Stickoxyd, Untersalpetersäure und Stickstoff entweicht. Zwei Drittel des Stickstoffs wird als Stickoxyd entwickelt. Dabei entsteht neben Wasser und einem in wohl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 881. — (2) Ann. Chem. **173**, 881. — (3) Jahresber. f. 1872, 892. — (4) Ann. Chem. **173**, 803. — (5) Jahresber. f. 1872, 892; f. 1873, 408 u. 781. — (6) Ann. Chem. **173**, 817. — (7) Jahresber. f. 1869, 482. — (8) Jahresber. f. 1868, 457. — (9) Jahresber. f. 1870, 548. — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 926. — (11) Jahresber. f. 1871, 474.

ausgebildeten weissen Prismen krystallisirenden Körper *Dichlorchinon* (1) :



Diese Bildungsweise des Dichlorchinons ist eine Bestätigung der Ansicht, daß das Chinon der Parareihe angehört. — Ebenso wie das Dichlornitrophenol verhält sich das entsprechende *Di-bromnitrophenol* vom Schmelzp. 141° beim Erwärmen.

R. Fittig und E. Mager (2) erhielten durch Kochen von schwefels. Diazobrombenzol aus Parabromnitrobenzol (3) mit Wasser das *Parabromphenol*. Aus dem Reactionsproduct, das kein Harz enthält (4), schüttelt man es mit Aether aus und reinigt es durch fractionirte Destillation und Abpressen. Es bildet grofse durchsichtige wasserhelle Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören, schmilzt bei 63 bis 64° und siedet fast vollständig unzersetzt bei 238° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder. Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt ausserordentlich. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem von Hübner (5) beschriebenen Bromphenol überein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat und wenig Wasser bei möglichst niedriger Temperatur liefert es Resorcin (frei von einem Isomeren) (6).

H. E. Armstrong und E. W. Prevost (7) haben Bromanilin aus Bromacetanilid nach der Griess'schen Methode in *Bromphenol* übergeführt und aus diesem durch Nitrirung das bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol erhalten, welches sich als identisch mit dem aus α -Dinitrophenol (8) und Brom dargestellten *Brom- α -Dinitrophenol* erwies. Das nach Hübner und Brenken (9) dargestellte krystallisirte Bromphenol liefert

(1) Jahresber. f. 1871, 474. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1176. — (3) Dieser Bericht S. 374. — (4) Verwendet man salpeters. Diazobrombenzol, so entsteht viel Harz, wenig Bromphenol und eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, die in Nadeln krystallisirt. — (5) Jahresber. f. 1873, 409. — (6) Dieser Bericht S. 469. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 405 u. 923. — (8) Jahresber. f. 1872, 399. — (9) Jahresber. f. 1873, 409.

bei Behandlung mit Salpetersäure (1 Mol.) in Eisessiglösung ein Bromnitrophenol, aus dem man, nach Reinigung durch Destillation im Wasserdampfstrom, bei weiterer Nitrierung ein Gemenge des bei 78° mit dem bei 117° schmelzenden Bromdinitrophenols erhält. Ersteres entsteht dabei als Hauptproduct. Da das bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol sowohl bei Nitrierung des von Armstrong und Prevost dargestellten (Ortho-) Bromphenols, als auch bei Nitrierung des nach Hübner und Brenken dargestellten (Para-) Bromphenols entsteht, halten Armstrong und Prevost das Bromphenol von Hübner und Brenken für ein Gemenge, während H. Hübner (1) ersteres für ein Gemisch, letzteres dagegen für eine einheitliche Substanz erklärt.

H. Salkowski (2) hat versucht, das durch trockene Destillation von Bromanissäure mit Alkalien entstehende *Bromanisol* in eine *Methoxybenzoësäure* überzuführen. Die Bromanissäure, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heißem Wasser darstellt, schmilzt in reinem Zustande bei 213 bis 214° und liefert bei Destillation mit Natronkalk hauptsächlich Phenol und nur äußerst wenig Bromanisol. Letzteres setzt sich mit Methyljodid und Natrium nur äußerst träge beim Erwärmen um. Bei Oxydation des entstandenen Kresolmethyläthers bilden sich nur Spuren einer bei 160 bis 170° schmelzenden Säure (Anissäure?). Nimmt man an, daß die Bromanissäure entsprechend der Nitroanissäure das Oxymethyl und Brom in der 1, 2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend gebildeten Orthomethoxybenzoësäure erklärlich.

Nach A. Arzruni (3) krystallisirt das *Dibromorthonitrophenol* vom Schmelzp. 141° (4) triklin. Axenverhältniß a (Brachyd.) : b (Makrod.) : $c = 0.6114 : 1 : 1.8241$. Im vorderen oberen rechten Octanten ist die Neigung der Axen : $\alpha = 82^{\circ}36'5''$,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1087. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1013. — (3) Pogg. Ann. **153**, 286. — (4) Jahresber. f. 1867, 619.

$\beta = 90^\circ 45'$, $\gamma = 89^\circ 21.5'$, die Neigung der Axenebenen: $A = 82^\circ 36.5'$, $B = 90^\circ 20'$, $C = 89^\circ 15'$. Comb. : $0P \cdot 'P \cdot P' \cdot ,P \cdot P,$. Es ist die Neigung von $'P : 0P = 109^\circ 51'$; $,P : 0P = 102^\circ 1'$; $P' : 0P = 102^\circ 52.5'$; $P' : P, = 147^\circ 43'$; $P, : P' = 112^\circ 51'$. Spaltbarkeit vollkommen nach $2'P, \infty$. An einem Krystall, der matte Pyramidenflächen mit $\frac{1}{3}c$ zeigte, wurde eine Zwillingsverwachsung nach $0P$ beobachtet. Mit diesem Dibromorthonitrophenol ist das *Dijodorthonitrophenol* vom Schmelzp. 152° (1) isomorph. Axenverhältniss : $a : b : c = 0.6155 : 1 : 1.6825$. Neigung der Axen : $\alpha = 86^\circ 43'$, $\beta = 90^\circ 29'$, $\gamma = 92^\circ 47'$. Neigung der Axenebenen : $A = 86^\circ 45'$, $B = 90^\circ 20'$, $C = 92^\circ 55'$. Comb. : $0P \cdot 'P \cdot P,$ $\frac{1}{2},P \cdot \frac{1}{3}P'$. Es ist der Winkel von $0P : 'P = 109^\circ 23'$; $0P : P, = 108^\circ 8'$; $'P : P, = 106^\circ 30'$; $P, : \infty P \infty = 123^\circ 26'$; $0P : \infty P \infty = 93^\circ 15'$. Spaltbarkeit vollkommen nach $\infty P \infty$. Die Flächen $\frac{1}{2}P$ und $\frac{1}{3}P$ sind unvollkommen ausgebildet. Bezüglich der optischen Untersuchung beider Körper verweisen wir auf das Original.

Das von J. Post und F. Brackebusch (2) beim Jodiren von Nitrophenolsulfosäure (3) als Nebenproduct erhaltene *Dijodnitrophenol* schmilzt bei 157 bis 158° und zersetzt sich bei 175° ; es ist daher identisch mit dem von Körner (4) aus Orthonitrophenol (Schmelzp. 114°) dargestellten Derivat. Das *Natriumsalz* $C_6H_2J_2(NO_2)ONa + 2H_2O$ krystallisirt in weichen, schön glänzenden, gelbrothen Nadeln, die sich in Wasser, zumal heissem, sehr leicht lösen. Das auf analoge Art erhaltene und aus den Mutterlaugen des bromnitrophenolsulfos. Ammoniums (3) gewonnene *Dibromnitrophenol* erwies sich durch den Schmelzpunkt (144°) und die Analyse des *Kalium-* und *Baryumsalzes* als identisch mit dem Dibromisonitrophenol von Brunck (5). In dem letzteren Salz, das nach Brunck $5H_2O$ enthält (für Ba = 68.5), fanden Sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch $3\frac{1}{2}H_2O$.

(1) Jahresber. f. 1867, 617. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 167. — (3) Dieser Bericht : Sulfosäuren. — (4) Jahresber. f. 1867, 617. — (5) Dasselbe, 619.

Busch (1) hat flüchtiges und nicht flüchtiges Nitrophenol *Jodnitrophenole* (2) übergeführt. Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° wurde in Eisessig gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge in Eisessig gelöstem Jod vermischt und auf die berechnete Menge Quecksilberoxyd zugegeben. Aus der rürten Flüssigkeit wurden durch Wasser die gebildeten Jodphenole ausgefällt und diese durch Umkrystallisiren der Kaliumsalze aus Alkohol getrennt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst das α -Jodnitrophenolkalium in langen Nadeln ab, darauf aus der Mutterlauge das β -Salz in kleinen rothen Tafeln. Das α -Jodnitrophenol $C_6H_4J(NO_2)OH$ ist lange, gelbe, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 90 bis 91° schmelzen und mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Das Kaliumsalz $C_6H_4J(NO_2)OK$ in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Das β -Jodnitrophenol $C_6H_3J(NO_2)OH$ krystallisirt in kurzen, gelben, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln, schmilzt bei 66 bis 67° und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das Kaliumsalz $C_6H_3J(NO_2)OK + H_2O$ bildet kleine gelbe goldglänzende Blättchen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. — Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen, bei 110° schmelzenden Nitrophenol entsteht bei Behandlung der Lösung in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd nur ein von den beiden beschriebenen verschiedenes Jodnitrophenol. Dieses γ -Jodnitrophenol $C_6H_3J(NO_2)OH$ krystallisirt in kleinen hellgelben Nadeln, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 154 bis 155° und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Das Kaliumsalz $C_6H_3J(NO_2)OK + \frac{1}{2} H_2O$ bildet gelbrothe Nadeln. Es krystallisirt leicht aus Wasser, noch leichter aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

Nach P. Weselsky (3) liefert das (nicht flüchtige) Ortho-nitrophenol bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit Jod und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 461. — (2) Jahresber. f. 1867, 616. — Ann. Chem. 234, 109 u. 110.

echt das *Orthonitrodijodphenol* $C_6H_3(NO_2)_2J_2O$, krystallisiren aus verdünntem Alkohol schwefelchen bildet, die in Wasser unlöslich sind. krystallisirt in feinen Nadeln und gleicht dem Nach dem Trocknen bei 130° entspricht es $NO_2)_2J_2(OK)$. — Das *Paranitrodijodphenol* s neben Nitrojodsalicylsäure (1) bei Behandlung Lösung von Nitrosalicylsäure mit Jod und entsteht, bildet weiche, wollige, kanariengelbe, ist identisch mit dem Körper, der bei directer Nitrophenols erhalten wird. — Das schon von beschriebene *Dinitrojodphenol* vom Schmelzpunkt in flachen Nadeln anschliessendes *Baryum-* des Kaliumdichromats.

und A. Bantlin (3) erhielten ein neues *Mono-* $(O_2)OH$, indem Sie salpeters. Diazonitrobenzol (aus Dinitrobenzol) (4) mit Wasser kurze von einer harzigen Materie abfiltrirte Lösung mittelten und diesen abdestillirten. Das dabei Nitrophenol lässt sich leicht durch Auflösen in siedendem Alkohol reinigen. Es bildet harte, compacte, krystalle, die bei 95 bis 96° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkoholdämpfen verflüchtigt es sich nur spurenweise. Neigung flüssig zu bleiben, schmilzt bei ganzem mit Wasser, verflüssigt sich beim Uebergehen in Alkohol und scheidet sich beim Ansäuern als Oel ab. In kohlens. Alkalien violetter Farbe. Das in Wasser und Alkohol *Kaliumsalz* krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche in der Flüssigkeit sind, tiefroth erfarben, beim Trocknen aber orangefarben sind. — Das

: Säuren, aromatische. — (3) Jahresber. f. 1873, 414. m. Ber. 1874, 179. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 415. a. w. für 1874.

salpeters. Diazonitrobenzol aus dem bei 146° schmelzenden Nitranilin (aus Nitroacetanilid) liefert nach R. Fittig und G. Abel (1) beim Kochen mit Wasser das *nicht flüchtige Nitrophenol vom Schmelzp. 114°* . Auch hierbei verläuft die Reaction unter Abscheidung harzartiger Producte nicht glatt, aber aus der filtrirten Flüssigkeit läßt sich eine ansehnliche Menge von Nitrophenol durch Aether ausziehen.

J. Post und F. Brackebusch (2) haben in dem von Post (3) als *drittes Nitrophenol* beschriebenen Körper, welchen Sie durch Nitriren von Phenol in Eisessig und Anwendung des früher beschriebenen Reinigungsverfahrens in größerer Menge erhielten, eine starke Verunreinigung durch höhere Homologe aufgefunden. Da das inzwischen von Fittig (s. d. vor. Art.) dargestellte dritte Nitrophenol ganz andere Eigenschaften als das vermeintliche von Post besitzt, so dürfte letzteres als ein Gemisch anderweitiger Substanzen zu betrachten sein.

Goldstein (4) hat gefunden, daß bei vorsichtiger *Oxydation des flüchtigen Nitrophenols* mit Uebermangansäure 2 Mol. Nitrophenol unter Ausscheidung von 2 Wasserstoffatomen vereinigt werden :



Der entstehende Körper löst sich äußerst schwer in Alkohol und Aether, leichter in Essigsäure und Benzol. Aus der Lösung in Benzol scheidet er sich als gelbes Pulver ab, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Bei 150° sublimirt er ohne zu schmelzen in goldglänzenden Nadeln. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

H. E. Armstrong und E. W. Prevost (5) untersuchten das Verhalten des *Nitrophenols vom Schmelzp. 45° gegen Chlor und Brom*. Bei Behandlung des in Eisessig gelösten Nitrophenols mit Chlor (1 Mol.), Fällen des Productes mit Wasser, Destilla-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 280. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 163. — (3) Jahresber. f. 1873, 414. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 734 (Corresp.). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 922.

tion desselben mit Wasserdämpfen und weiterer Nitrirung erhält man ein Gemenge des bei 80·5° und des bei 111° schmelzenden *Chlordinitrophenols*. — Wird das Nitrophenol in gleicher Weise mit Brom behandelt, so entsteht das bei 78° schmelzende und das bei 117° schmelzende *Bromdinitrophenol*. Ersteres bildet das Hauptproduct der Reaction.

H. Salkowski und G. Rehs (1) haben nach den Angaben von Hübner und Schneider (2) β -Dinitrophenol dargestellt (3) und daraus durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid β -Dinitroanisol $C_6H_5(NO_2)_2OCH_3$ erhalten. Die Ausbeute an Dinitroanisol ist am größten, wenn man das Methyljodid nicht mit Lösungsmitteln verdünnt. Dem Reactionsproduct wird es durch Aether entzogen. Das β -Dinitroanisol bildet farblose, bei 116° schmelzende Nadeln, welche sich bei 21° in 110 Th. Alkohol (90 Proc.) lösen. Das bei 86 bis 87° schmelzende α -Dinitroanisol löst sich unter denselben Umständen in 64 Th. Alkohol. — Das β -Dinitrophenetol $C_6H_5(NO_2)_2OC_2H_5$ aus β -Dinitrophenolsilber und Aethyljodid bildet feine farblose Nadeln, die bei 57 bis 58° schmelzen. — Bei mehrstündigem Erhitzen der beiden β -Dinitrophenoläther mit wässerigem Ammoniak auf 130° entsteht β -Dinitranilin vom Schmelzp. 138° (4).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 370. — (2) Jahresber. f. 1872, 399. — (3) Die Trennung der Baryumsalze des α - und β -Dinitrophenols gelingt leichter durch Umkrystallisiren aus Wasser, als durch Anwendung von Alkohol. Zur Gewinnung des schließlich in den Mutterlaugen noch als Baryumsalz vorhandenen β -Dinitrophenols führt man in die Kaliumsalze über, entfernt durch Auskrystallisiren das α -Kalisalz zum größten Theil und fällt die Mutterlauge bei 40 bis 50° mit Chlorbaryum, wodurch nur β -Baryumsalz gefällt wird. Durch Wiederholung dieses Verfahrens läßt sich die Trennung beliebig weiter führen. — H. Salkowski (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 374) ist der An-

sicht, daß das α -Dinitrophenol als $C_6H_5 \begin{Bmatrix} OH [1] \\ NO_2 [2] \\ NO_2 [4] \end{Bmatrix}$, das β -Dinitrophenol als

$C_6H_5 \begin{Bmatrix} OH [1] \\ NO_2 [2] \\ NO_2 [6] \end{Bmatrix}$ zu betrachten sei. Vgl. diesen Bericht S. 379. — (4) Dieser

Bericht : Amine, aromatische.

J. Stenhouse (1) erhielt das von Hlasiwetz (2) beschriebene *Tetrabrombrenzcatechin* $C_6H_2Br_4O_2$ vom Schmelzpunkt 187° durch Erhitzen von Bromprotocatechusäure (3) oder Protocatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100° . Die Zersetzung verläuft gemäß der Gleichung :



Obgleich die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure bei schwachem Erhitzen nur bis zur Bildung von Bromprotocatechusäure geht, bewirkt Bromjod unter gleichen Bedingungen die Bildung von Brombrenzcatechin. Löst man Tetrabrombrenzcatechin in 3 Th. Brom, versetzt mit 10 Th. Wasser und erhitzt ungefähr 10 Minuten lang auf 80° , so geht das Brom und Tetrabrombrenzcatechin nicht in Lösung, sondern es bilden sich dunkelrothe Blättchen einer von Stenhouse als *Erythrobrenzcatechin* bezeichneten Verbindung $C_{18}H_2Br_{10}O$:



Das Erythrobrenzcatechin, das sich noch leichter als Xanthogallol (s. u.) zersetzt, wird durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Es schmilzt bei 139° wie es scheint unter Zersetzung. Es ist in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich und löst sich auch in Alkohol. Beim Kochen mit Petroleum wird es zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wässriger Sodalösung entsteht eine dunkelgrüne metallglänzende Natriumverbindung, die sich in Berührung mit Alkalilösungen leicht zersetzt.

C. Wurster und E. Nölting (4) haben *Bromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° aus Bromnitroamidobenzol (5) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das bei 16° schmelzende, bei 241.5° siedende *Bromanilin*, dieses vermittelt der Diazoverbindung in das bei 227 bis 229° siedende *Bromphenol* übergeführt und aus letzterem

(1) Ann. Chem. **177**, 186 u. 197; Chem. News **39**, 95 u. 96. —

(2) Jahresber. f. 1867, 449. — (3) Jahresber. f. 1867, 446. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 904. — (5) Jahresber. f. 1873, 355.

durch Schmelzen mit Kali *Resorcin* vom Schmelzp. 102° erhalten. Die wässrige Lösung des Resorcins gab weder mit essigs. Blei einen Niederschlag, noch trat beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinongeruch auf; es war also frei von einem Isomeren. Es gehören danach in eine Reihe : Dinitrobenzol vom Schmelzp. 86° , Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° (1), Metadibrombenzol (2), Resorcin und Isophtalsäure (3).

R. Fittig und E. Mager (4) erhielten beim Schmelzen von Parabromphenol (5) mit Aetzkali und wenig Wasser bei möglichst niedriger Temperatur in reichlicher Menge *Resorcin*, welches sich als identisch mit dem aus Galbanum dargestellten (6) erwies und frei war von Hydrochinon oder Brenzcatechin. Das Resorcin reinigt man am Besten durch Umkrystallisiren aus reinem wasserfreiem Benzol. Es löst sich darin beim Erwärmen leicht auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus in grossen durchsichtigen, völlig farblosen Nadeln. Selbst aus unreinem dunkelgefärbtem Resorcin erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol sofort farblose Krystalle und diese verändern sich, wie es scheint, an der Luft und am Licht nicht. Das reine Resorcin schmilzt bei 110° . Zur Erkennung des Resorcins läßt sich sein Verhalten gegen Bromwasser benutzen. Tröpfelt man in eine wässrige Resorcinlösung, welche nur wenige Milligramm zu enthalten braucht, vorsichtig Bromwasser, bis eine starke bleibende Trübung entsteht, so geseht nach wenigen Augenblicken die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei von Tribromresorcin (7).

J. Stenhouse (8) erhielt *Monojodresorcin* $C_6H_5JO_2$ durch Auflösen von 10 Th. Resorcin und 24 Th. Jod in 60 Th. Aether und allmähliches Versetzen der Lösung mit ca. 110 Th. fein gepulverter Bleiglätte. Nach Entfernung des Aethers und Ex-

(1) Jahresber. f. 1866, 457. — (2) Dieser Bericht S. 375. — (3) Jahresber. f. 1873, 354. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1177. — (5) Dieser Bericht S. 461. — (6) Jahresber. f. 1864, 552. — (7) Jahresber. f. 1864, 553. — (8) Lond. R. Soc. Proc. 22, 53; Ann. Chem. Pharm. 171, 311; Chem. News 22, 53.

traction des Rückstandes mit Benzol wird das Jodresorcin durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es krystallisirt in schwierig farblos zu erhaltenden rhomboëdrischen Prismen, schmilzt bei 67° und zersetzt sich in stärkerer Hitze. Es ist löslicher in Wasser als das Jodorcine (s. u.), verhält sich aber den übrigen Lösungsmitteln gegenüber wie dieses. Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es unter Freiwerden von Jod zersetzt.

Nach P. Weselsky (1) entsteht *Nitrodijodresorcin* $C_6H_2(NO_2)J_2O_2$ leicht durch Jodiren (2) des von Ihm (3) beschriebenen Nitroresorcins. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben glänzenden Nadeln und ist in Wasser fast unlöslich.

H. Salkowski (4) stellte *Hydrochinon* dar aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol, welches als 1,4 Derivat zu betrachten ist (5). Der Methyläther des Nitrophenols wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das so erhaltene Paranisidin (6) mit salpetriger Säure in Paradiazoanisol verwandelt und das schwefels. Salz desselben mit Wasser zersetzt. Hierbei wurde statt des sauren Methyläthers sogleich eine hinreichende Menge von freiem Hydrochinon erhalten. Die Salze des Paradiazoanisols zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren äußerst langsam. Bei lebhaftem Kochen ist die Zersetzung erst nach Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbade erst nach Tagen vollendet. Es wurde daher die Lösung (in der Regel die direct durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene, nach Verjagung von etwas absorbirter salpetriger Säure durch gelindes Erwärmen) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf etwa 140° erwärmt. Der grössere Theil der Diazo-Verbindung verwandelt sich hierbei, ebenso beim Kochen in offenen Gefäßen, in eine braune dickflüssige Substanz, welche wahrscheinlich im Wesentlichen ein Methyläther des Hydrochi-

(1) Ann. Chem. **174**, 111. — (2) Dieser Bericht S. 206. — (3) Jahresber. f. 1872, 408. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1008. — (5) Dieser Bericht S. 379. — (6) Dieser Bericht : Amine, aromatische.

nons (1) ist, der kleinere Theil geht in Hydrochinon über, welches dem wässerigen Röhreninhalt durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Auch aus der verdünnten Lösung des salpeters. Diazoanisols wird auf gleiche Weise nicht Chinon, sondern Hydrochinon erhalten. Das durch Abpressen der in dem Aetherrückstand ausgeschiedenen Krystalle und Destillation gereinigte Hydrochinon bildete eine krystallinische, fast farblose Masse, schmolz bei 171° und krystallisirte aus Wasser in sechseitigen Blättchen. Es war frei von Brenzcatechin, zeigte die bekannten Reactionen des Hydrochinons¹ und wurde besonders durch Ueberführung in Chinizarin (2) identificirt.

E. Jacquemin (3) theilte weitere Beobachtungen über die durch Eisensalze in Pyrogallollösung hervorgebrachten Färbungen (4) mit. Bestimmte Verbindungen wurden nicht isolirt.

Nach J. Walz (5) entsteht beim Vermischen der möglichst concentrirten wässerigen Lösungen von 5 g Pyrogallol, 10 g Pikrinsäure und 20 g Cyankalium ein Salz, welches dem isopurpurs. Kalium (6) ähnlich ist, doch weniger krystallinisch erscheint. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bildet es ein röthlich braunes Pulver, welches sich in Wasser wenig mit orangerother Farbe auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung einen purpurfarbenen, Salze von Kupfer, Calcium und Baryum einen purpurrothen oder lederfarbenen Niederschlag. Zinnchlorid bewirkt eine hellcarminrothe Färbung. Mit Eisenvitriol giebt die Salzlösung eine rothe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen an der Luft ein schmutzig-grüner Niederschlag

(1) Die Analyse des bei der Destillation dieses Productes zuerst übergehenden Antheils ergab ein annähernd auf die Formel $C_6H_4(OCH_3)(OH)$ stimmendes Resultat. Beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf circa 180° wurden aufs Neue kleine Mengen von Hydrochinon erhalten, in letzterem Falle außerdem ein beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck entweichendes, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (wahrscheinlich CH_3Cl). — (2) Jahresber. f. 1873, 454. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 485; Compt. rend. 78, 1155; Ann. chim. phys. [5] 2, 265; Monit. scientif. [3] 4, 748. — (4) Jahresber. f. 1873, 426. — (5) Am. Chemist (1874) 5, 214. — (6) Jahresber. f. 1859, 454.

abscheidet. Die Lösung des Salzes zersetzt sich langsam beim Stehen, rascher beim Kochen, unter Abscheidung eines purpurfarbenen, in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslichen Niederschlages. Ferridcyankalium fällt aus der Salzlösung grüne Flocken, welche sich unter anscheinender Zersetzung beim Waschen mit Wasser lösen und mit Alkohol eine grüne Lösung geben.

J. Stenhouse (1) machte Mittheilung über die *Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Tribrompyrogallol*. Während trockenes Brom auf trockenes Tribrompyrogallol auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht einwirkt, tritt bei Gegenwart von Wasser schon bei niederer Temperatur eine Reaction gemäß der Gleichung :



ein. Den dabei entstehenden Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{Br}_{14}\text{O}_6$ bezeichnet Stenhouse als *Xanthogallol*. Versetzt man ein Gemenge von Tribrompyrogallol und der doppelten Menge Brom mit 5 bis 10 Th. Wasser, so entsteht unter Erwärmung eine dunkel orangefarbene Lösung, aus der sich beim Erhitzen auf 70 bis 80° unter Kohlensäureentwicklung das Xanthogallol in Krystallblättchen oder als Oel abscheidet, das beim Erkalten oder auf Zusatz eines Krystalles der Verbindung erstarrt. Diese Reaction vollendet sich auch bei mehrtägigem Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Destillation der von den Krystallen getrennten gelben Mutterlauge geht neben Brom eine Flüssigkeit über, welche *Bromoform* zu sein scheint. Zur Darstellung des Xanthogallols verfährt man einfacher als nach obiger Methode so, daß man 1 Th. Pyrogallol allmählich in 10 Th. Brom einträgt, nach Beendigung der heftigen Reaction die gut durchgearbeitete Masse zur vollständigen Ueberführung des Pyrogallols in Tribrompyrogallol 2 bis 3 Stunden sich selbst überläßt, dann mit 30 Th. Wasser bis zur völligen Lösung schüttelt und darauf erwärmt. Bei Anwendung von mehr Wasser

(1) Ann. Chem. **177**, 190; Chem. News **20**, 96.

ist die Ausbeute an Xanthogallol geringer, da gleichzeitig ein Oel entsteht, welches die Reinigung sehr erschwert. Das Xanthogallol entsteht nur bei Einwirkung von Brom und Wasser auf fertiges Tribrompyrogallol; Pyrogallol selbst liefert unter diesen Umständen keine Spur dieser Verbindung. Das durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroleum gereinigte Xanthogallol bildet glänzende gelbe Blättchen, schmilzt bei 122° und ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Petroleum schwerer löslich. Beim Lösen in Alkohol, beim Kochen mit Wasser und durch längeres Kochen mit Benzol oder Steinöl wird es zersetzt. Schüttelt man unter zeitweiligem Abkühlen eine Lösung von 1 Th. Xanthogallol in 10 Th. Aether mit 2 Th. einer kalt gesättigten Lösung von kohlen. Natrium, so geht in den Aether ein Körper über, der beim Verdunsten als eigenthümlich riechendes Oel hinterbleibt, während sich eine Natriumverbindung in glänzenden hellgelben Blättchen abscheidet. Suspendirt man letztere nach dem Auswaschen mit fast gesättigter Sodalösung in 8 Th. Wasser und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich in langen farblosen Nadeln eine Substanz ab, der die Formel $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ zuzukommen scheint. Sie schmilzt bei 130° , ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löst sich auch in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff, doch nur wenig in Petroleum und zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Natriumverbindung ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, aber leicht löslich in Weingeist. Sie zersetzt sich beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen ihrer wässerigen Lösung. Die analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen gleichen in ihren Eigenschaften der Natriumverbindung. Die wässerige Lösung der Natriumverbindung wird durch Kupfervitriol schmutzig weiß, durch salpeters. Silber gelb gefällt. Die Lösung des Silberniederschlags in Salpetersäure zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von Bromsilber. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben weiße Niederschläge. Die Baryumverbindung wird beim Trocknen im Vacuum gelb und enthält dann 15.64 bis 15.93 Proc. Ba. Die weiße krystallinische Verbindung giebt

beim Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit wässriger Jodkaliumlösung einen glänzenden gelben Niederschlag, der sich nicht in Wasser, jedoch in Alkohol unter scheinbarer Zersetzung löst. — Behandelt man Tribrompyrogallol nur mit 1 Th. Brom und versetzt dann mit 5 bis 10 Th. Wasser, so erhält man eine orangefarbene Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit farblose Blättchen einer Verbindung ausscheiden, die sich langsam beim Stehen, schneller bei schwachem Erhitzen zersetzt, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist, sich leicht in Aether löst und aus dieser Lösung durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallinisch gefällt wird. In Wasser ist sie etwas löslich, geht aber, wie es scheint, durch überschüssiges Brom nicht in Xanthogallol über.

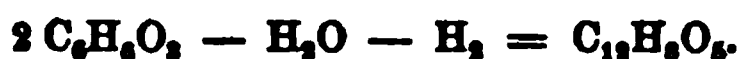
J. Piccard (1) erhielt das schon von Hlasiwetz (2) dargestellte *Phloroglucinanhydrid* $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_3(OH)_2-O-C_6H_3(OH)_2$ (3) durch Erhitzen von Phloroglucin. Beim Erkalten der Lösung in heißem Wasser scheidet es sich als weißes amorphes geschmackloses Pulver aus.

Nach H. Schiff (4) entsteht beim Erwärmen von Phloroglucin mit Phosphoroxychlorid sehr leicht das *Phloroglucid* $C_{12}H_{10}O_5$ (5). Zur Darstellung des letzteren erhitzt man Phloroglucin einige Stunden mit dem Oxychlorid, destillirt den Ueberschuß des letzteren ab, behandelt zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und wäscht zuletzt mit Aether aus, so lange dieser sich noch färbt. Man erhält es so in fettig anzufühlenden Schuppen. Bei Behandlung mit Disulfurylsäure entsteht eine Sulfosäure, welche wahrscheinlich mit der früher von Schiff (6) erwähnten identisch ist.

R. Benedikt (7) erhielt durch Behandlung von *Phloroglucin* mit *salpetriger Säure* einen von Ihm als *Phlorein* be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 891. — (2) Jahresber. f. 1865, 594; vgl. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1332 u. 1485. — (3) Bei 130° getrocknet. — (4) Ann. Chem. Pharm. 173, 358; Gazz. chim. ital. 1874, 187. — (5) Jahresber. f. 1865, 594. — (6) Jahresber. f. 1878, 685. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 445.

zeichneten Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_8O_6$. Für die Bildung desselben giebt Er die Gleichung :



Das Phlorein ist dunkelbraun, besitzt cantharidingrünen Metallglanz und löst sich in Alkalien und Ammoniak mit intensiver Purpurfarbe. Die rothe Lösung läßt sich leicht durch Wasserstoff im status nascendi entfärben und die farblose Verbindung zeigt bei Luftzutritt oder bei Einwirkung von Alkalien wieder die Färbung.

J. Piccard (1) machte weitere Mittheilung über das *Chrysin* (2). Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Chrysin ein Gemenge von Benzol und Toluol. Wird es mit concentrirter Kalilauge gekocht, so entsteht Benzoësäure (42 bis 45 Proc.), Essigsäure, Phloroglucin und in geringer Menge Acetophenon (5 bis 6 Proc.); daneben bilden sich noch braune Farbstoffe als secundäre Oxydationsproducte des Phloroglucins. Barytwasser wirkt in gleicher Weise, aber viel langsamer. Das Chrysin ist demnach zu betrachten als ein Phloroglucin, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweites durch Acetyl ersetzt und das dritte Hydroxyl ganz als Wasser ausgetreten ist : $C_6H_3(O \cdot C_7H_5O)(O \cdot C_2H_3O)(OH) - H_2O = C_{15}H_{10}O_4$. Versuche, das Chrysin durch Fixation von Wasser in den Körper $C_{15}H_{12}O_6$ zu verwandeln, führten zu keinem Resultat. Das *Chlorchrysin* besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_8Cl_2O_4$. — Bezüglich des *Tectochrysin*s fand Piccard bei erneuter Untersuchung Seine früheren Angaben bis auf die betreffs des Schmelzpunktes bestätigt. Dieser liegt nämlich bei 163° und nicht, wie früher angegeben, bei 130° . Durch Alkalien wird das Tectochrysin schwieriger wie das Chrysin zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten konnte Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure, aber kein Phloroglucin nachgewiesen werden. Statt dessen scheint das Tectochrysin einen orcinartigen Körper zu enthalten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 888. — (2) Jahresber. f. 1878, 861.

Constitutionsformel $C_6H_3(CH_3)(O.C_7H_5O)(O.C_2H_5O)$
 en.

b A. Kekulé (1) sind die seitherigen Angaben (2) über
 sikalischen Eigenschaften des *Orthokresols* und seiner
 in wesentlichen Punkten unrichtig. Das aus reinem
 idin (3) dargestellte Orthokresol, welches seither nicht
 lten wurde, erstarrt leicht, schmilzt bei 31 bis 31.5° und
 i 185 bis 186°, während Engelhardt und Latschi-
 n Siedep. zu 188 bis 190° angeben. Zur Reindarstel-
 Orthokresols verwendet man mit großem Vortheil den
 haël'schen Saugapparat. Bei anhaltendem Schmelzen
 hydrat liefert das Orthokresol Salicylsäure. Die Ben-
 ndung des Orthokresols bleibt selbst bei starker Ab-
 flüssig. Die nach Kolbe's Methode aus dem Kresol
 lte *Orthokresotinsäure* schmilzt nicht, wie Engelhardt
 schinoff angeben, bei 114°, sondern bei 163 bis 164°. *Ortho-*
okresol entsteht auch beim Erhitzen von Carvacrol (4)
 phorsäureanhydrid unter Entwicklung von Propylen.

E. Armstrong und C. L. Field (5) haben durch
 diges Erwärmen von rohem, bei 190 bis 205° siedendem
 us *Steinkohlentheer* mit dem gleichen Gewicht Schwefel-
 f dem Wasserbade, Ueberführung der entstandenen
 en in die Kaliumsalze und Umkrystallisiren derselben
 umsalze dreier *Kresolsulfosäuren* erhalten. Das am
 n lösliche, mit 2 Mol. H_2O krystallisirende Salz ist
 inlich mit dem α -kresolsulfos. Salz von Engelhardt
 tschinoff (6) identisch. Von den zwei anderen, welche
 Wasser sehr leicht löslich sind, enthält das eine 1 Mol.
 asser, wogegen das andere wasserfrei ist. Durch Er-
 r Kaliumsalze mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren

utsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1006. — (2) Jahresber. f. 1869, 450;
 2. — (3) Dasselbe war nach der Methode von Schad (Jahresber.
 8) gereinigt. — (4) Jahresber. f. 1873, 431. — (5) Chem. News
 Rep. Br. Assoc. 1874, 78; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 973 und
 — (6) Jahresber. f. 1869, 448.

wieder abgeschieden und wurde die Anzahl bekannten drei Kresole constatirt, das dritte jedoch noch nicht erwiesen. Auslingt es leicht durch Behandlung mit Salpetersäure entsprechenden *Mononitrokresolsulfosäure* aus denen durch Einwirkung von Brom die isomeren darstellen lassen. Erwärmt man das aus Kalium dargestellte Nitrosalz mit Salpetersäure ein rothes, bei ungefähr 82° schmelzendes Salz, dem 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, wird in gleicher Weise ein isomeres, bei 100° schmelzendes Dinitrokresol erhalten. Es liefert ein charakteristisches Kalium- und Silbersalz. Das Nitrosalz liefert kein Dinitrokresol, wohl aber bei Salpetersäure. Kalium und Schwefelsäure ein gutes *Mononitrokresolsulfat*. Kalium, welches seinerseits in Silber übergeführt werden kann. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Destillation mit Wasserdampf wurde ein gelbes Öl erhalten. Salpetersäure unter heftiger Reaction ein Nitrosalz. Kalium dargestellten identisches *Dinitrokresol* bis jetzt bekannte *Trinitrokresol* (1) ist Parakresol, da es nicht gelingt, das aus Paratoluidin Dinitroparakresol weiter zu nitriren, reines Kresol des Steinkohlentheers leicht in Parakresol überführt.

Parakresol (2) entsteht bei längerem Digeriren von Paratoluidin aus Paratoluidin (3) mit concentrirter Ammoniakentwicklung *Mononitrokresol* (1), welches man durch Zersetzen des Natriumsalzes und Destillation des Niederschlages mit

4, 606; f. 1859, 471. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber.

1) Das Mono- und Dinitroacetoluidin wurde durch Destillation aus Paratoluidin erhalten. Die Dinitroverbindung in geringer Menge.

Wasserdämpfen rein erhält. Es bildet gelbe abgeplattete Nadeln, schmilzt bei 33.5° , löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung in Krystallen gefällt. Es scheint mit dem von Duclos (1) beschriebenen Nitrokresol identisch zu sein. Die Salze zersetzen sich beim Kochen der Lösungen oder beim Erhitzen in trockenem Zustande mehr oder weniger. Das *Natriumsalz* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(ONa)$ bildet dunkelrothe Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Dieses und das *Kaliumsalz*, das ihm in allen Eigenschaften gleicht, sind die einzigen beständigen Salze. Das *Baryumsalz* krystallisirt in hellrothen Schuppen. Das *Silbersalz* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(OAg)$ ist ein ziegelrother, das *Bleisalz* ein orangegelber Niederschlag. Der durch Eintragen des Silbersalzes in mit Aether verdünntes Methyljodid, Abdestilliren des Aethers aus der filtrirten Flüssigkeit und Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene *Nitrokresolmethylether* $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(OCH_3)$ ist ein hellgelbes Oel, das nach dem Trocknen im Vacuum unter theilweiser Zersetzung bei 274° siedet. Er ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, wird dagegen leicht von Aether gelöst. Wird er mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 180° erhitzt, so liefert er wieder das bei 168° schmelzende *Nitrotoluidin*. — Während das Dinitroacetoluidin aus Paratoluidin beim Kochen mit Natronlauge wohl Ammoniak, aber kaum Spuren von *Dinitrokresol* liefert, erhält man letzteres leicht bei halbstündigem Kochen des durch Erhitzen der Acetoverbindung mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 180° dargestellten Dinitrotoluidins mit schwacher Natronlauge. Das aus der Natriumverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Dinitrokresol $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2(OH)$ bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe verfilzte Nadeln, schmilzt bei 83.5° , ist schwer löslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Das *Natriumsalz* krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer

(1) Jahresber. f. 1859, 471.

erhalten zeigt das *Kaliumsalz*. I (OAg) bildet rothe Nadeln, welche unlöslich sind, sich jedoch beim Erhitzen in trockenem Zustande allmählich in Dinitroparakresol auflösen. Dinitroparakresol scheint mit dem von Wichelhaus erhaltenen identisch zu sein.

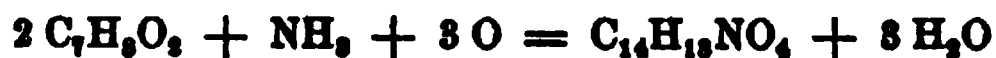
Ein gelber Farbstoff (2) unterscheidet sich als Salz eines Dinitrokresols erkannt. Durch Ausschütteln dieses Salzes durch Aether erhält man Dinitrokresol $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2(OAg)$ in Form gelber Nadeln, schmilzt bei 109° in Aether und Benzol leicht löslich. In Wasser schwer löslich. Dieses Dinitrokresol untersuchen Martius und Wichelhaus. Dinitrokresol schmilzt bei 109 bis 110°, scheint mit dem bei circa 82° schmelzenden Dinitrokresol (4), von Martius und Wichelhaus, Armstrong und Field (s. o.)

Martius und Wichelhaus haben wahrscheinlich auch mit dem von Armstrong und Beilstein und Kreusler erhaltenen, wie H. v. Pechmann (8) glaubt, Parakresolmetasulfosäure (9) mittel. Dasselbe krystallisirt aus verdünnter Lösung, die bei 84° schmelzen, wenig in Aether und Aether löslich sind; bei Verdünnung scheiden sich Oeltropfen ab. Nadeln erstarren. Mit Basen bilden

(4) 176. — (2) Derselbe war auf der Wiener Ausstellung als „Goldgelb“ ausgestellt. Jahresber. f. 1866, 880. — (5) Jahresber. f. 1866, 880. — (6) Jahresber. f. 1866, 880. — (7) Jahresber. f. 1866, 880. — (8) Jahresber. f. 1866, 880. — (9) Jahresber. f. 1866, 880.

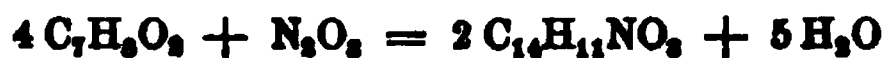
es gut krystallisirende, wasserfreie, meist schwer lösliche, schöngefärbte Salze, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Die meisten sind explosiv. Das *Ammoniumsalz* $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{ONH}_4$ bildet mennigrothe Nadeln, die beim Erhitzen nicht verpuffen, sondern über 200° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das *Kaliumsalz* $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OK}$ bildet lange carmoisinrothe Nadeln, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Das *Baryumsalz* $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba}$ krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die schwer in Wasser, fast nicht in Weingeist löslich sind. Das *Bleisalz* $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Pb}$ ist ein gelbrother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich ist. Das *Silbersalz* $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{OAg}$ scheidet sich aus verdünnter heißer Lösung in schön carmoisinrothen Nadeln aus und färbt sich am Lichte allmählich schwarz.

Nach C. Liebermann und H. Troschke (1) entstehen durch *Einwirkung von Ammoniak auf Orcin* bei Luftzutritt zwei Farbstoffe, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ zu besitzen scheinen. Danach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung :



bilden.

Versetzt man, nach P. Weselsky (2), eine in mehrere kleinere Gefäße vertheilte ätherische Lösung von *Orcin* mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so setzen sich bei 24 stündigem Stehen dunkelbraune mikrokrySTALLINISCHE Körner der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ab, die nach der Gleichung :



entstanden sein kann. Die Ausbeute beträgt nur etwa 3 Proc. Durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man sie in etwas deutlicheren dunkelbraunen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 247. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 439.

Krystallen, welche einen metallgrünen Reflex besitzen. In Alkohol ist diese Verbindung viel weniger löslich als in Eisessig. In Aether ist sie nur spurenweise löslich. Am leichtesten löst sie sich, und zwar mit intensiver Purpurfarbe, in Wasser, das eine Spur eines Alkalis oder Ammoniak enthält. Diese Lösungen zeigen besonders bei grosser Verdünnung eine zinnoberrothe Fluorescenz, wie das Diazo-resorufin (1). Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ mit purpurrother Farbe, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in eine braune übergeht. Beim Erhitzen verpufft sie nicht und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Behandelt man diesen Körper mit concentrirter heisser Salpetersäure, so erhält man eine dunkelrothbraune Lösung, aus der beim Erkalten die Verbindung $C_{14}H_7N_5O_{10}$ in glänzenden, fast zinnoberrothen Prismen auskrystallisirt. Für die Bildung dieses Körpers giebt Weselsky die Gleichungen:



Diese Verbindung löst sich in Wasser und Weingeist mit carmoisinrother Farbe. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak braun. Die ätherische Lösung zeigt noch in grösster Verdünnung zinnoberrothe Fluorescenz. Die Verbindung $C_{14}H_7N_5O_{10}$ zersetzt sich nicht bei 160° , verpufft aber bei stärkerem Erhitzen. Sie scheint mit den salpeters. Tetraazoverbindungen des Resorcins (2) verwandt zu sein. — Bei der Darstellung der Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ entstehen noch zwei isomere *Nitroorcine* $C_7H_5(NO_2)(OH)_2$, welche in der von der Verbindung $C_{14}H_{11}NO_3$ getrennten ätherischen Lösung enthalten sind. Destillirt man den braunen syrupösen Rückstand, der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt, mit Wasserdämpfen, so geht mit diesen das α -*Nitroorcine* über, das man am Besten durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Sublimiren reinigt. Es bildet lange goldglänzende orangerothe zarte Nadeln, schmilzt

(1) Jahresber. f. 1871, 724. — (2) Jahresber. f. 1871, 725.

bei 120° und löst sich in kaltem Wasser nur wenig mit gelber Farbe, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen in überschüssigem Barytwasser löst es sich mit dunkelbraunrother Farbe und gleich darauf scheiden sich aus der noch heißen Flüssigkeit bronzefarbige glänzende Nadeln der Verbindung $C_7H_5(NO_2)O_2 \cdot Ba$ aus. Suspendirt man diese in heißem Wasser und leitet Kohlensäure ein, so fällt kohlens. Baryum nieder und aus dem dunkelbraunrothen Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit metallglänzende grünlichbraune tafelförmige Kryställchen des sauren Salzes $[C_7H_5(NO_2)(OH)O]_2Ba$ aus. Zur Darstellung des β -Nitroorcins kocht man das nach dem Abtreiben der α -Modification durch Wasserdampf hinterbleibende harzige Product mehrmals mit Wasser, concentrirt die Lösung, filtrirt durch ein nasses Filter und wiederholt die Filtration zur Entfernung kleiner Mengen eines Harzes. Die so erhaltenen Krystalle reinigt man am Besten durch Kochen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Thierkohle. In dem Filtrat bilden sich dann kurze feine dunkelcitronengelbe Nadeln. Aus sehr concentrirter wässriger Lösung scheidet sich das β -Nitroorcin zuerst als Oel aus, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Schmelzp. 115°. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_5(NO_2)(OH)_2 + H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Alkohol und Aether lösen es sehr leicht. Beim Absättigen des β -Nitroorcins mit der nöthigen Menge Barythydrat entsteht eine Lösung von der Farbe des doppelchroms. Kaliums, aus der sich bald das *neutrale Barytsalz* $C_7H_5(NO_2)O_2 \cdot Ba + 3H_2O$ in dunkel morgenrothen krystallinischen Krystallen ausscheidet. Durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung dieses Salzes entsteht das *saure Barytsalz* $[C_7H_5(NO_2)(OH)O]_2Ba + 8H_2O$, das in goldglänzenden, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Sättigt man die siedende Lösung des β -Nitroorcins mit kohlens. Baryum, erhält man beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit glänzende kurze Nadelchen von etwas dunklerer Farbe. Dieser Körper scheint eine lose Verbindung von 1 Mol. des vorigen Salzes mit 3 Mol. Nitroorcin zu sein. Alkohol zieht daraus Nitroorcin aus und hinterläßt das saure Salz. — Versetzt man die ätherische

ohne Wirkung auf Monojodorcine, aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure tritt Zersetzung ein unter Ausdehnung von Jod. — Stenhouse beobachtete bei der Darstellung des Trijodorcins (1) durch *Einwirkung von Jodmonooxid auf Orcin*, daß man eine ziemlich beträchtliche Menge Jodlösung zur wässerigen Orcinlösung hinzusetzen kann, ohne daß ein bleibender Niederschlag entsteht. Setzt man so lange verdünnte Lösung von Jodchlorid zu einer wässerigen Orcinlösung (1 Th. Orcin in 50 Th. Wasser), als der Anfangs entstehende Niederschlag beim Schütteln sich noch löst und dann die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterläßt der Aether beim Verdampfen eine unkrystallisirbare ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser leicht löst und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Jod entwickelt.

Wie P. Chrustachoff (2) entwickelt sich beim Erhitzen von Aethylphenol (3) mit Phosphorsäureanhydrid langsam Jod. Aus dem Rückstand liefs sich durch Kali ein Phenol gewinnen, das den Siedepunkt des gewöhnlichen Phenols besitzt. Mit Bromwasser Tribromphenol und mit Salpetersäure Nitrophenol lieferte. (4)

Biedermann und L. Remmers (5) stellten Bromnitronaphtol $C_{10}H_7Br(NO_2)OH$ dar durch Kochen von Bromnaphthylamin (6) mit Natronlauge. Es unterscheidet sich von seinem Aeusseren kaum vom Nitronaphtol, schmilzt bei 120° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

Jahresber. f. 1864, 550. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1165. — Jahresber. f. 1869, 486. — (4) Bezüglich des analogen Verhaltens des Carvacrols vgl. Jahresber. f. 1869, 451; f. 1873, 481 und diesen Jahresber. f. 1874, 476. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 538. — (6) Das Bromnaphthylamin $C_{10}H_7Br(NO_2)(NH.C_2H_5O)$ wurde dargestellt durch Nitron Rother (Jahresber. f. 1871, 717) beschrieben, in Eisessig gelöst, als Bromacetnaphthalide (aus Acetnaphthylamin). Es schmolz bei 229°. Beim Erhitzen des Bromacetnaphthalids mit Natronlauge tritt keine Ammoniakentwickelung ein.

H. E. Armstrong (1) erhielt beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. trockenem Schwefelcyankalium mit 1 Mol. α -naphthalinsulfos. Kalium in ziemlich bedeutender Menge α -Naphtylsulfid ($C_{10}H_7$)₂S. Das übelriechende Destillat wird zur Entfernung von Naphthalin mit Wasser gekocht und dann aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisirt. Das Naphtylsulfid bildet lange weiße Nadeln, welche bei ca. 100° schmelzen, sich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösen. Aus β -naphthalinsulfos. Kalium entsteht in ähnlicher Weise ein in Schwefelkohlenstoff-Alkohol weit weniger lösliches Product, das einen höheren Schmelzpunkt besitzt und wohl das isomere β -Naphtylsulfid ist.

A. Osten (2) erhielt *Monhydroxyldiphenyl* (*Oxydiphenyl*) $C_{12}H_9(OH)$ (3) durch Einwirkung von salpetrigs. Kalium auf mit Wasser zum Brei angeriebenes schwefels. Monamidodiphenyl (4). Das durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Phenol bildet stark glänzende farblose Blättchen. Aus Chloroform krystallisirt es in atlasglänzenden Blättchen. Es ist sublimirbar, löst sich leicht in Alkohol und wird von Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst.

W. H. Perkin (5) erhielt *Monobromalizarin* $C_{14}H_7BrO_4$ durch 4- bis 5-stündiges Erhitzen von 3 Th. Alizarin mit 2.5 Th. in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom auf 180 bis 190°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet es orangefarbene Nadeln. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt dann in federartig gruppirten, hell orangerothern Nadeln. Es löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösungen in Aetzkali, Ammoniak und kohlens. Natrium besitzen dieselben Färbungen wie die entsprechenden Alizarinlösungen und zeigt auch die Kalilösung dasselbe Absorptionsspectrum wie die Lösung des Alizarins in Kalilauge. Das Bromalizarin färbt Zeug fast in derselben Weise wie das Alizarin, doch erscheint

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 407. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 178. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 487. — (4) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (5) Chem. Soc. J. [2] 18, 401; Monit. scientif. [3] 4, 847.

das Roth weniger purpurn und die Purpurfarbe weniger blau als die mit Alizarin bewirkte Färbung. — Wird Bromalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 bis 2 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt, so entsteht *Diacetylbromalizarin* $C_{14}H_5Br(C_2H_3O)_2O_4$, welches in blaßgelben Nadeln krystallisirt. Es ist mäßig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether. Durch alkoholische Kalilauge wird es in der Kälte rasch zersetzt. Mit alkoholischem Ammoniak färbt es sich roth, beim Kochen damit purpurn. — Durch Salpetersäure wird das Bromalizarin heftig unter Entwicklung von Brom und Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure angegriffen. Aus der Entstehung von Phtalsäure folgt für das Bromalizarin die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C_6HBr(OH)_2$. — Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenen Röhren verwandelt sich das Bromalizarin in eine indigblaue stickstoffhaltige Substanz.

F. de L a n d e (1) hat *Purpurin* $C_{14}H_5O_5$ dargestellt durch allmähliches Erhitzen einer Lösung von 1 Th. Alizarin in 8 bis 10 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Arsensäure oder Braunstein. Man erwärmt bis die Temperatur auf 150 bis 160° gestiegen ist und ein Tropfen des Gemenges sich in etwas Aetznatron enthaltendem Wasser mit der Farbe des Purpurins auflöst. Das bei darauffolgendem Eingießen der Masse in Wasser niederfallende Purpurin wird durch Lösen in Alaun und Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser gereinigt. Es ist identisch mit dem natürlichen Purpurin. — In einer weiteren Abhandlung theilt de L a n d e (2) mit, daß bei mehrstündigem Erhitzen von Alizarin mit Methylnitrat auf 100° ein Körper entsteht, welcher wie Alizarin aussieht, in der Alaunbeize orangegelb färbt und bei Einwirkung von Alkalien sogleich, langsamer bei Behandlung mit Wasser in einen Körper übergeht, der ähnliche Farbenerscheinungen wie das Purpurin zeigt und mit S t r e c k e r's (3) *Nitropurpurin* (*Nitrooxyalizarin*) $C_{14}H_7(NO_2)O_5$ identisch zu sein

(1) Compt. rend. 79, 69; Bull. soc. chim. [2] 33, 425. — (2) Bull. soc. chim. [2] 33, 541. — (3) Jahresber. f. 1868, 479.

i Behandlung von Purpurin mit Salpeterper scheint damit identisch zu sein. Es

Darstellung des Strecker'schen Nitro-
rkung von Salpetersäure auf Alizarin Oxy-
statt.

l (1) hat das von Schützenberger und
käuflchem Purpurin und durch Reduction
wasserstoffsäure oder Zinnoxydul-Kali dar-
in untersucht. Letzteres erhält man nach
durch Erwärmen einer alkalischen Lösung
hnlichem Phosphor, wobei sich dieser ohne
d sich die Reaction in wenigen Minuten voll-
iessen in angesäuertes Wasser sich in fast
scheidende rohe Purpuroxanthin wird in
s dieser Lösung nach Behandlung derselben
Wasser gefällt. Das Purpuroxanthin be-
mung $C_{14}H_8O_4$. Es ist demnach mit dem
ist wahrscheinlich identisch mit R o c h-
. Es bildet ein lebhaft gelbes Pulver,
en Nadeln, löst sich leicht in Alkohol,
und wird durch Wasser aus seiner alko-
fallerte gefällt, welche sich allmählich zu
ie Alkalisalze sind in Wasser mit rother
cium- und Baryumsalz lösen sich wenig
mit orangegelber Farbe. Von siedender
Purpuroxanthin gelöst, scheidet sich aber
ollständig wieder ab. Mit Alaun oder
Zeug färbt es nicht an. — Erhitzt man
dwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und
er gewöhnlichem Druck, so erhält man
be Substanz, welche in Jodwasserstoff-
ure und Benzol löslich ist und daraus in

Blättern krystallisirt. Dieser Körper läßt sich nicht öst sich in Alkalien mit brauner Farbe, oxydirt sich wieder zu Purpuroxanthin und färbt mit Alaun ge-
ähnlich wie Quercitron. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$. Bei fortgesetzter Ein-
Jodwasserstoff auf Purpuroxanthin entstehen An-
dessen Hydrüre. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub
Purpuroxanthin Anthracen. — Beim Kochen seiner
Lösung an der Luft geht das Purpuroxanthin unter
on Sauerstoff wieder in Purpurin über, welches mit
in aus Krapp identisch ist. — Rosenstiehl hat
von de Lalande (s. o.) über die Bildung des
urch Oxydation von Alizarin wiederholt und dessen
stätigt gefunden.

. Rosenstiehl (1) liefert *Anthraflavon* (2) beim
alkalischer Lösung zwei Körper, von denen der eine
ad Alaunlösung löslich ist und gebeiztes Zeug wie
st, während der andere in der Alaunbeize wie Pur-
in Alaunlösung und Benzol wenig löslich ist und
hol sehr leicht löst. Alle beide sind verschieden
n Auerbach (3) im künstlichen Alizarin entdeck-
arin.

l. Rosenstiehl (4) geht *Chrysophansäure* beim
concentrirter alkalischer Lösung auf 195° in einen
, welcher in verdünntem Alkohol viel löslicher als
säure ist und sich aus der alkoholischen Lösung als
es dunkelrothes Pulver ausscheidet. Die alkalische
etwas violetter als die des Alizarins. Er färbt in
eize granatroth, in der Eisenbeize blaugrün und
diese Farben der Einwirkung von siedendem Seifen-

er Meer (5) hat vergeblich versucht eine *Verbin-*

rend. 39, 766. — (2) Jahresber. f. 1873, 622. — (3) Auer-
anthracen und seine Derivate. Berlin. Verlag von Oswald
1873. S. 122. — (4) Compt. rend. 39, 766. — (5) Deutsch.
.674, 1200.

mit *Methylal* darzustellen, es gelang Ihm jedoch von *Anisol* mit *Methylal*, das *Dimethoxyphenylmethan*, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3)_2$ zu erhalten. Zur Darstellung versetzt man ein Gemenge von 60 g *Methylal* und 280 g Eisessig mit einer abgekühlten 5 g conc. Schwefelsäure und 280 g Eisessig, die Mischung etwas erwärmt, sich bald röthlich und violett färbt. Nach etwa 24stündigem Stehen wird die Mischung neutralisirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen. Die Uebergehende für sich aufgefangen. Dieses wird beim Abkühlen theilweise. Es wird in wenig Aether gelöst und die gut abgekühlte Lösung durch einen Kryostaten geleitet. Das *Dimethoxyphenylmethan* besteht aus glänzenden rhombischen weißen Blättchen, die bei 100° C. Schmelzpunkt liegt bei dem des Quecksilbers. *Dimethoxyphenylmethan* ist es in jedem Verhältnisse, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser und in verdünnten Lösungen. Concentrirte Lösungen werden bei gelindem Erwärmen milchig; durch Wasser wird es daraus nicht mehr gelöst. Salpetersäure wirkt heftig ein und giebt ein gelbes Oel. Der Meer hat ferner das *Dioxyphenyltrichloräthan*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ aus Phenol und Chloral dargestellt. Man versetzt ein gut mit Eiswasser abgekühltes Gemenge von 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum abgekühlten Gemenges von 3 Volum Schwefelsäure und 10 Volum Eisessig, nimmt das Gemisch aus dem Eiswasser heraus, sobald Erwärmung, starke Röthung und heftige Gasentwicklung unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Die roth oder violett gefärbte Masse wird durch längere Berührung mit Wasser fest. Sie wird abfiltrirt bis zum Verschwinden des Phenolgeruches. Darauf krystallisirt man aus Benzol-Alkohol. Die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem *Dioxyphenyltrichloräthan* bildet kleine weiße Kry-

stalle, schmilzt bei 202° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heissem Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Ueberschüssige siedende alkoholische Kalilauge löst es mit rother Farbe unter Abscheidung von Chlorkalium; Säuren fällen aus dieser Lösung ein rothes schmieriges Product. Schwefelsäure zersetzt das Dioxyphenyltrichloräthan in der Wärme. Durch Salpetersäure wird es leicht nitriert. Das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehende *Diacetyl-Dioxyphenyltrichloräthan* $\text{CCl}_3\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ krystallisirt aus Alkohol in radial gruppirten kleinen Nadeln, die bei 138° schmelzen. — *Dioxyphenyläthylen* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2$ entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dioxyphenyltrichloräthan mit Zinkstaub. Nach 24stündigem Sieden ist das Product gewöhnlich chlorfrei. Alsdann wird vom Zink abfiltrirt und dieses mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird zum grossen Theil abdestillirt, das braune Product in Wasser eingegossen und das Abgeschiedene aus Eisessig umkrystallisirt. Das Dioxyphenyläthylen bildet kleine weisse Krystalle, die bei 280° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich in verdünnter Kalilauge und beim Verdampfen dieser Lösung hinterbleiben Krystalle der Kaliumverbindung. Das *Diacetyl-Dioxyphenyläthylen* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ bildet sich beim Kochen des Dioxyphenyläthylens mit Essigsäureanhydrid. Es ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 213° .

Nach Dianin (1) sind die von Ihm (2) durch Behandlung von α - und β -Naphtol mit Eisenchlorid dargestellten Verbindungen als *Dinaphtole* $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ zu betrachten. Das α -Dinaphtol liefert mit Benzoylchlorid das *Dibenzoyl- α -Dinaphtol* $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$, welches in Alkohol und in Wasser unlöslich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 125 u. 487. — (2) Jahresber. f. 1878, 441.

ist, sich schwer in Benzol löst und daraus in kleinen zu Warzen vereinigten Rhomben krystallisirt. Es schmilzt bei 254° . Eine alkoholische Lösung von Aetzkali zerlegt es vollkommen in Benzoëssäure und α -Dinaphtol. Während aus α -Dinaphtol nur diese Verbindung erhalten werden konnte, liefert das β -Dinaphtol zwei Benzoylderivate, das *Monobenzoyl- β -Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(OH)(O \cdot C_7H_5O)$ und das *Dibenzoyl- β -Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(O \cdot C_7H_5O)_2$. Ersteres krystallisirt in rhombischen Blättchen und schmilzt bei 204° , letzteres bildet vierseitige Prismen, die bei 160° schmelzen. Beide werden durch alkoholische Kalilauge in Benzoëssäure und β -Dinaphtol zersetzt.

E. Fischer (1) hat das von B a e y e r (2) dargestellte *Fluoresceïn* (*Phtaleïn des Resorcins*) $C_{20}H_{12}O_5 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}-C_6H_3(OH) \\ \text{CO}-C_6H_3(OH) \end{matrix} O$

eingehender untersucht. Zur Darstellung desselben erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 195 bis 200° . Die Reaction ist beendet, wenn die Masse vollkommen fest geworden ist. Durch Auskochen der zerriebenen dunkelrothen Schmelze mit Wasser entfernt man unzersetztes Resorcin und Phtalsäureanhydrid. Da die Reinigung des Productes durch Umkrystallisiren mit Schwierigkeiten verknüpft ist, führt man in die leicht zu reinigende Acetylverbindung über und zersetzt diese durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Fluoresceïn in hellgelben Flocken. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es ein ziegelrothes krystallinisches Pulver. Bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in Holzgeist scheidet es sich in hellgelben, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Es ist nicht flüchtig und nicht schmelzbar, in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und Aceton. Charakteristisch ist die grüne äußerst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung, welche die geringsten Spuren der Substanz leicht erkennen läßt (3).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1211. — (2) Jahresber. f. 1871, 441. —

(3) Es genügt daher zur Prüfung auf Resorcin, eine kleine Menge der zu unter-

Beim Erhitzen von Fluoresceïn mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° wird das an beide Resorcinreste gebundene Sauerstoffatom nicht zu Hydroxyl reducirt. Aetzkali zersetzt Fluoresceïn erst in hoher Temperatur, wobei Benzoësäure und Resorcin entsteht. — Das *Diacetylfluoresceïn* $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ wird erhalten durch Kochen von Fluoresceïn (Rohproduct) mit 3 Th. Essigsäureanhydrid. Die dunkelrothe Lösung wird mit überschüssigem Alkohol versetzt, wodurch die Acetylverbindung langsam, aber vollständig in gelben Blättchen ausgeschieden wird, die beim Umkrystallisiren aus Aceton farblos werden. Es ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch alkoholische Kalilauge leicht in Fluoresceïn und Essigsäure zersetzt. Bei 200° (uncorr.) schmilzt es und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Das der Acetylverbindung sehr ähnliche *Dibenzoylfluoresceïn* entsteht beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° und wird durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. Schmelzp. 215° . — *Dichlorphtaleïnphenolanhydrid* $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ bildet sich bei 1- bis 2stündigem Erhitzen von 1 Mol. Fluoresceïn und 2 Mol. PCl_5 auf 100° . Durch Digestion der dunkelrothen Schmelze mit verdünnter Natronlauge, Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol erhält man es in farblosen kleinen Prismen. Es schmilzt bei 252° (uncorr.) und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Von wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert und beim Schmelzen mit Aetzkali tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Durch Erhitzen mit Kalkmilch auf 230° geht es wieder in Fluoresceïn über. Es gelang nicht, das an beide Resorcinreste gebundene Sauerstoffatom mittelst PCl_5 ebenfalls durch Cl zu ersetzen. Wird Dichlorphtaleïnphenolanhydrid mit rauchender Jodwasserstoffsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, so geht es unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in

suchenden trockenen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° zu erhitzen und das Product mit Ammoniak zu versetzen. Selbst die Anwesenheit grosser Mengen anderer Phenole (Orcin, Phenol, Hydrochinon, Naphtol) beeinträchtigt die Reaction nicht.

die Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_2O_8$ über. Diese erhält man durch Auskochen des Röhreninhaltes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen rhomboëderähnlichen Blättchen. Sie schmilzt bei 229 bis 230° (uncorr.) und ist in verdünnter Alkalilauge löslich. — Eine *Verbindung von Fluoresceïn mit SO_2* entsteht durch Erwärmen von Fluoresceïn mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung in Holzgeist beim langsamen Verdunsten in hellrothen prismatischen Krystallen erhalten. Sie ist dem Fluoresceïn sehr ähnlich und wird durch Kochen mit Wasser oder Basen leicht in letzteres umgewandelt. — *Tetranitrofluoresceïn* $C_{20}H_8(NO_2)_4O_8$ bildet sich neben Phtalsäure unter heftiger Reaction beim Lösen von Fluoresceïn in rauchender Salpetersäure. Es krystallisirt aus Eisessig in schwach gelben kleinen Prismen. Seine rothe wässrige Lösung färbt Wolle intensiv und echt rothgelb. Beim Erhitzen verpufft es.

E. J ä g e r (1) hat *Dithymyltrichloräthan* $CCl_3-CH(C_{10}H_{12}-OH)_2$ dargestellt. Zur Gewinnung desselben löst man in 1 Mol. Choral 2 Mol. Thymol auf und bringt dann unter Umrühren und guter Abkühlung etwa die 4- bis 5fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu. Es scheidet sich hierbei allmählich eine weißse harzartige Masse ab, die in Berührung mit Wasser bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Product kocht man mit Wasser, nöthigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, krystallisirt einigemale aus Alkohol um und erhält so eine in ziemlich großen monoklinen Spießsen krystallisirende *Verbindung von Dithymyltrichloräthan mit 1 Mol. Alkohol*. Das Dithymyltrichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Holzgeist, unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt es eine schwer zu reinigende krystallisirende Nitroverbindung. In verdünnter Kalilauge ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1197.

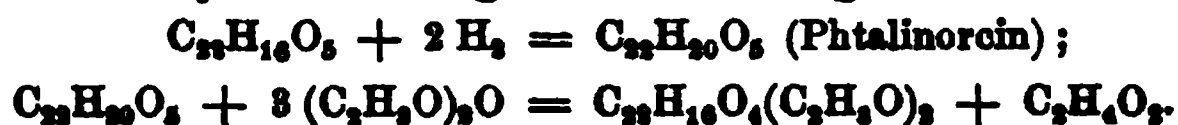
das Dithymyltrichloräthan in der Kälte nicht löslich, durch warme oder concentrirte Kalilauge wird es unter Schwärzung zersetzt. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden die beiden Hydroxylwasserstoffatome leicht ersetzt. Beim Kochen des in Alkohol gelösten Dithymyltrichloräthans mit Zinkstaub wird das Chlor ganz aus demselben herausgenommen und man erhält, wenn man den Alkohol abdestillirt und den dickflüssigen Rückstand in Wasser gießt, eine weiße klebrige, bald fest werdende Masse, die sich an der Luft und am Licht leicht röthet. Wird dieselbe mit sehr kaltem Eisessig gewaschen, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kleinen Würfeln erhalten wird. Die Analyse ergab annähernd die für eine *Verbindung von Dithymyläthan mit 1 Mol. Essigsäure* passenden Zahlen. Bei 138 bis 140° geht alle Essigsäure fort. Die Analyse dieses Productes ergab mit der Formel $C_{22}H_{30}O_2$ gut übereinstimmende Zahlen. Bei der Analyse der daraus dargestellten Acetylverbindung zeigte sich, daß die beiden Hydroxylgruppen noch intact vorhanden waren. Aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, besonders aber aus der Essigsäure, mit der das Rohproduct gewaschen war, wurde durch sehr langes fractionirtes Umkrystallisiren eine Verbindung $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2=C(C_{10}H_{12}.OH)_2$ erhalten. Sie ist am Licht sehr unbeständig. Oxydirt man das Gemisch der beiden chlorfreien Körper, wie man es beim Behandeln von Dithymyltrichloräthan mit Zinkstaub erhält, mit Ferridcyankalium in neutraler Lösung (bei Gegenwart von Alkalien verharzt Alles), so scheiden sich unter Entwicklung von Blausäure nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen feine, stark glänzende, grüne Nadelchen ab, die in ganz dünner Schicht das Licht roth durchlassen. Nach längerem Auskochen mit Wasser sind sie frei von unorganischen Körpern. Die Analyse ergab der Formel $C_{44}H_{56}O_5$ entsprechende Zahlen. In den meisten Lösungsmitteln ist diese Verbindung schwer oder gar nicht löslich, bloß aus siedendem Aceton läßt sie sich, aber auch nur mit großen Verlusten, umkrystallisiren. Bei langem Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid entsteht eine farb-

lose Lösung, aus der sich beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes Harz abscheidet. Aus der von den grünen Krystallen abfiltrirten ursprünglichen Lösung fällt Wasser einen gelben flockigen Niederschlag. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen sechsseitigen Tafeln. Seine Zusammensetzung ist entweder $C_{22}H_{30}O_8$, oder wohl eher $C_{22}H_{28}O_8$.

E. Fischer (1) hat *Phtaleïnorcín* $C_{22}H_{16}O_5$ dargestellt durch 2stündiges Erhitzen von 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 5 Th. destillirtem Orcin und 5 Th. Schwefelsäure auf 135° . Bei dieser Temperatur verläuft die Reaction glatt und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niederer Temperatur immer in beträchtlicher Menge auftritt. Durch Lösen der rothbraunen Schmelze in verdünnter Kalilauge, kurzes Kochen der Lösung, Füllen mit Essigsäure und Umkrystallisiren des Productes aus Aceton erhält man das Phtaleïnorcín in farblosen, meist garbenförmig zusammengewachsenen Nadeln. Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Kocht man es mit concentrirter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein dem Cöruleïn (2) sehr ähnlicher Körper in dunkelbraunen Flocken aus, der sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst und durch Baryt als schwarzer Lack gefällt wird. — Das beim Kochen des Phtaleïnorcíns mit Essigsäureanhydrid entstehende *Diacetylphtaleïnorcín* $C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$ krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln und ist in Alkalien unlöslich. — Mit Mineralsäuren vereinigt sich das Phtaleïnorcín zu dunkelrothen unbeständigen Körpern, von denen die *Verbindung des Phtaleïnorcíns mit Salzsäure* $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$ am leichtesten rein zu erhalten ist. Sie scheidet sich beim Abdampfen einer mit concentrirter Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Phtaleíns in dunkelrothen Flocken ab. Die Salzsäure entweicht daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, rascher beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser. — Bei Zusatz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1214. — (2) Jahresber. f. 1871, 444.

von Brom zu einer siedenden Lösung von Phtaleïnorcïn in Essigsäure entsteht *Tetrabromphtaleïnorcïn*, bei Anwendung kalter alkoholischer Lösung *Pentabromphtaleïnorcïn*. Beide Körper sind schwach gelbe krystallinische Pulver, die in fast allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich sind. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit schwarzbrauner Farbe. — Die Lösung des Phtaleïnorcïns in verdünnter Natronlauge wird durch Erwärmen mit Zinkstaub rasch entfärbt und beim Ansäuern mit Schwefelsäure fällt das gebildete *Phtalinorcïn* in weissen Flocken aus. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, oxydirt sich aber beim Erhitzen an der Luft rasch zu Phtaleïn. Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Zusatz von concentrirten Mineralsäuren zu der heissen alkalischen Lösung. Das Phtalin selbst konnte in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden; seine Zusammensetzung wurde daher indirect ermittelt durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige *Acetylverbindung* $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. Letztere entsteht beim Kochen des Phtalins mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Benzol in farblosen, würfelförmigen, bei 211° (uncorr.) schmelzenden Krystallen. Fischer giebt für die Bildung des Phtalinorcïns und dessen Acetylverbindung die Gleichungen :



Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen Elementen.

C. Loring Jackson (1) erhielt bei der Einwirkung von (1 Mol.) Natriumdiselenid (Na_2Se_2) und (2 Mol.) Benzylchlorid am Rückflusskühler *Dibenzylselenid* $= (C_7H_7)_2Se_2$. Aus erkaltendem Alkohol wird dasselbe in gelben Krystallflocken erhalten. Es zersetzt sich an der Luft sehr leicht, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes, unter Rothfärbung,

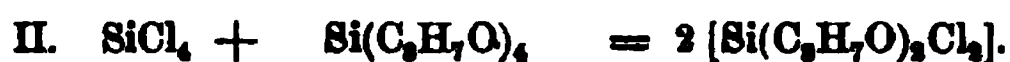
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1277.

ist geruchlos, schmilzt bei 90° und löst sich wenig in kaltem, besser in heißem Alkohol, sowie Aether. Bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure wird das Dibenzylselenid in *benzylselenige Säure* (C_7H_7SeO, OH) verwandelt, mit welcher die von Rathke (1) beschriebene äthylselenige Säure homolog ist. Die benzylselenige Säure krystallisirt in platten Prismen, schmilzt bei 85° , treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Das mittelst des Ammoniumsalzes dargestellte Silbersalz C_7H_7SeO, OAg ist aus vielem kochenden Wasser in haarförmigen Krystallen zu erhalten. — *Trimethylselenin* entsteht nach Jackson aus Dibenzylselenid, wenn es mit Methyljodid in einer verschlossenen Flasche zwei Tage lang hingestellt wird. Die wässrige Lösung wird von einem schwarzen Rückstande abgegossen, etwas verdampft und so lange mit Chlorsilber digerirt, als noch Jodsilber dadurch nachzuweisen ist. Das Filtrat giebt mit Platinchlorid die Platinverbindung des Trimethylselenins $[(CH_3)_3Se, Cl)_3PtCl_4$, welche aus vielem heißem Wasser in dunkelrothen Octaëdern anschießt.

Von A. Cahours (2) wurde *Silicopropyläther* $[Si(C_3H_7O)_4]$ dargestellt durch Einwirkung von wasserfreiem Propylalkohol auf Chlorsilicium. Den ersteren trägt man in kleinen Portionen in das letztere ein und gewinnt nach Vollendung der Einwirkung und Rectification den neuen Körper als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 225 bis 227° und dem spec. Gew. 0.915 bei 18° . Mit kochendem Wasser zersetzt es sich leicht unter Abscheidung von Kieselsäure. — *Silicopropylmonochlorid* $[Si(C_3H_7O)_3Cl]$ entsteht durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Silicopropyläther in verschlossenen Gefäßen bei 160° nach folgender Reaction: $SiCl_4 + 3[Si(C_3H_7O)_4] = 4[Si(C_3H_7O)_3Cl]$. Die Verbindung siedet bei 208 bis 210° und besitzt die Dichtigkeit 0.980 . Durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf dieselbe bei 160 bis 165° oder auch auf Silicopropyläther in geeigneten Ver-

(1) Jahresber. f. 1869, 215. — (2) Compt. rend. 1873, 76, 1383.

hältnissen erhält man *Silicopropyldichlorid* $[\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Cl}_2]$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte zwischen 185° und 188° und der Dichtigkeit 1.028 :



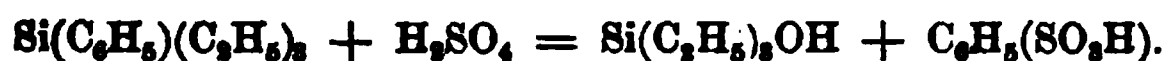
Boropropyläther entsteht durch Einleiten von Borsäurechlorid in absoluten Propylalkohol bei 0° . Derselbe ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von schwachem ätherischem Geruch und brennendem, hinterher schwach bitterem Geschmack. Er ist leicht löslich in Aether sowie in Alkohol und besitzt eine Dichtigkeit von 0.867 bei 16° . Durch Wasser wird er zersetzt unter Abscheidung von Borsäure; er besitzt die Formel $\text{Bo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$.

A. Ladenburg (1) theilte Seine (2) Untersuchungen über den *Orthosilicoëssigäther*, die *Silicoëssigsäure* und den *Orthosilicopropionsäuremethylether* ausführlicher mit.

A. Ladenburg (3) hat Seine (4) Untersuchung über *Siliciumphenylverbindungen* ausführlicher mitgetheilt und fortgesetzt. Erhitzt man Siliciumphenyltrichlorid $\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ mit Zinkäthyl in zugeschmolzenen Röhren in etwa gleichen Mengen einige Stunden auf 150° , nach dem Oeffnen eben so lang auf 160° und nach abermaligem Entlassen der Gase auf 165° , bis bei weiterem Erhitzen keine Gase mehr entstehen, so bildet sich neben Chlorzink hauptsächlich *Siliciumphenyltriäthyl* $\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Zur Gewinnung desselben trägt man den Röhreninhalt vorsichtig in Wasser ein, löst das abgeschiedene Zinkoxyd durch Salzsäure, trennt die Oelschicht zweckmässig nach Zusatz von Aether, wäscht, trocknet und fractionirt. Das Siliciumphenyltriäthyl ist eine farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit, deren Dampf dem Nelkenöl ähnlich, aber schwächer riecht, das in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist. Es verbrennt

(1) Ann. Chem. **173**, 148. — (2) Jahresber. f. 1872, 481; f. 1873, 522. — (3) Ann. Chem. **173**, 151; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 387. — (4) Jahresber. f. 1873, 523.

mit leuchtender, stark russender Flamme. Spec. Gew. bei 0° = 0.9042. Bei Einwirkung von sehr concentrirter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit schwarz, indem der Geruch von Nitrobenzol auftritt. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein und beim Erwärmen verläuft die Zersetzung auch wieder unter Abspaltung der Phenylgruppe. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure scheint das Siliciumphenyltriäthyl unter Bildung von *Triäthylsilicol* zersetzt zu werden :



Beim Erwärmen von Siliciumphenyltriäthyl mit Brom am Rückflusskühler entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein bei 270 bis 280° siedendes Bromsubstitutionsproduct des Siliciumphenyltriäthyls. Leitet man unter zeitweiligem Abkühlen langsam Chlor in Siliciumphenyltriäthyl ein, behandelt das unter 250° Siedende von neuem mit Chlor, wäscht mit wenig Wasser und fractionirt nach dem Trocknen mit kohlen. Kalium, so erhält man eine kleine Menge einer bei 260 bis 265° siedenden dicken, aromatisch riechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\text{SiC}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}$. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und wird davon nicht zersetzt. Sie brennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Spec. Gew. bei 0° = 1.0185. Beim Erhitzen derselben mit Alkohol und essigs. Kalium auf 250° liefert sie keinen Essigäther. — Neben dem Siliciumphenyltriäthyl bilden sich bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumphenyltrichlorid noch zwei andere Körper, von denen der eine *Siliciumäthyl* (Siedep. 147 bis 152°), der andere *Siliciumdiphenyldiäthyl* $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Siedep. ca. 310°) zu sein scheint.

A. Ladenburg (1) hat durch Erhitzen von Quecksilbertolyl vom Schmelzp. 238° (s. u.) mit Chlorsilicium auf 300 bis 320° und fractionirte Destillation des Productes *Siliciumtolylchlorür* $\text{SiC}_7\text{H}_7\text{Cl}_3$ dargestellt. Es ist eine das Licht stark brechende, dem Chlorsilicium ähnlich riechende, rauchende und zähe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und dadurch

(1) Ann. Chem. 173, 165; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 389.

zersetzt wird. Tröpfelt man es in Ammoniak, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab, der zweckmässig in Aether aufgenommen wird und beim Verdunsten des Aethers zunächst als Oel hinterbleibt, das sich nach und nach in eine zähe Masse und schliesslich in einen festen weissen durchscheinenden amorphen harten Körper verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Trocknen bei 100° ergab die Analyse dieser Verbindung Zahlen, welche zwischen den von der Formel der *Silicotolylsäure* (*Tolylsiliconsäure*) $C_7H_7 \cdot SiO_2H$ und den von deren Anhydrid $(SiC_7H_7O)_2O$ verlangten lagen. Bei etwa 150° schmilzt die Silicotolylsäure und geht bei 200° vollständig in ihr *Anhydrid* über.

Organometallverbindungen.

Nach D. Tommasi (1) wird *Aethylenbromür* von Zink zwar nicht für sich, aber dann lebhaft bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, wenn es sich in alkoholischer Lösung befindet. Lösungen von Aethylenbromür in Aether, Essigsäure und Amylalkohol reagiren ähnlich gegen Zink, dagegen wird die Reaction verhindert durch die Gegenwart von Chloroform. Das Product der Einwirkung ist *Aethylen* und wahrscheinlich ein Körper C_2H_4Zn . Magnesium ist ohne Wirkung auf Lösungen von Aethylenbromür.

F. C. Hartwig (2) theilt Versuche mit über die Darstellung von *organischen Thalliumverbindungen*: — *Thalliumdiäthylchlorür*. Eine ätherische Lösung von Thalliumtrichlorid, durch Einwirkung von Chlor auf in reinem und trockenem Aether vertheiltes Thalliumchlorür erhalten und durch Kohlensäure von Chlor, Chlorwasserstoff und den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aether befreit, wird langsam in Zinkäthyl, welches

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 549. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 298.

mit dem doppelten Volum Aether vermischt ist, eingetragen. Das Product giebt mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt die reine Verbindung in schönen glänzenden Schuppen. Dieselbe ist nicht unveränderlich am Lichte und zersetzt sich über 190° erhitzt unter schwacher Verpuffung zu Thalliumchlorür und einem brennbaren Gase. Die Bestimmung des Thalliums in dieser Verbindung geschieht am besten auf die Weise, daß man dieselbe mit Salpetersäure im Becherglase zersetzt, kohlensaures Natron bis zur Neutralisation hinzufügt und die concentrirte Lösung durch Jodkalium fällt. Das Präcipitat (Jodthallium) wird mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet. — Durch Wechselersetzung mit Silberverbindungen in wässriger Lösung lassen sich aus dem Thalliumdiäthylchlorür Salze des Thalliumdiäthyls erhalten. *Schwefelsaures Thalliumdiäthyl* $S[Tl(C_2H_5)_2]_2O_4$ ist ein sehr leicht lösliches, in zumeist sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches bei 205° unter schwacher Explosion sich zersetzt. *Phosphorsaures Thalliumdiäthyl* krystallisirt in Nadeln, ist leicht löslich und verpufft bei 189° . *Salpetersaures Thalliumdiäthyl* ist schwer löslich und explodirt bei 236° . *Essigsaures Thalliumdiäthyl* schmilzt vorsichtig erhitzt bei 212° und destillirt bei 245° , zersetzt sich aber beim *raschen* Erhitzen explosionsartig. — *Thalliumdiäthyljodür* $[Tl(C_2H_5)_2J]$ wird dargestellt durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Thalliumdiäthyl und Jodbaryum. Aus dem Niederschlag, welcher neben schwefelsaurem Baryum den neuen Körper enthält, zieht man den letzteren durch kochendes Wasser aus, welcher sich sodann beim Erkalten in weissen seideglänzenden Blättchen abscheidet. Das Thalliumdiäthyljodür ist in 1000 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Es zersetzt sich unter Verpuffung bei 195° . Durch Silberoxyd und Wasser gelingt es nicht, das Jodür oder das oben erwähnte Chlorür in das Hydroxyd überzuführen, dieses entsteht aber durch Zerlegung von schwefelsaurem Thalliumdiäthyl mit Baryumhydroxyd und ist sodann im Filtrate enthalten. Das *Thalliumdiäthylhydroxyd* $[Tl(C_2H_5)_2OH]$ krystallisirt in haarförmigen seideglänzenden Nadeln, die

r in kaltem, als in heissem Wasser löslich ein
1° explosionsartig zersetzen. Gegen Lackmus
2 (mit Ausnahme der Kohlensäure, welche d
ndung eingeht) verhält es sich wie eine Base.
. Carius und C. Frommüller (1) veröffentli
zur Darstellung von *Thalliumtriäthyl*, welche
ve Resultate aufweisen.

. Ladenburg (2) erhielt bei der Darstellung
olyl nach den Angaben von Dreher und Ott
s *Quecksilbertolyl* $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Krystallisirt m
ch Dreher und Otto erhaltene Product aus l
eidet sich zunächst das in verfilzten Nadeln kry
)Quecksilbertolyl vom Schmelzp. 238° aus, wä
utterlange tafelfartige Krystalle des anderen Q
vom Schmelzp. 107° erhalten werden. Die Nade
iterem Umkrystallisiren ihre Form nicht, aber
a Krystalle verwandeln sich dabei in grofse
alle, welche nach Messungen von A. Sadel
en System angehören. Axenverhältnifs: $a : b : c$
1. Neigung der Axen im rechten oberen Oct
 $10^\circ 29'$, $a : c = 90^\circ 25'$, $b : c = 86^\circ 59'$. Com
.0P. Die Fläche 0P ist concav gekrümmt.
rystalle ist muschelrig (4).

Aldehyde.

. C. Brodie (5) schliesst aus der Analyse (6)
ches, welches durch Einwirkung der Elektricität

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 302. — (2) Ann. Chem.
i. ch. Ges. Ber. 1874, 389. — (3) Jahresber. f. 1870, 583
ographische Bezeichnung ist dieselbe wie in: Elemente
von Rose, 3. Aufl., Fig. 190. — (5) Ann. Chem. 174,
10, 96; Lond. R. Soc. Proc. 22, 171. — (6) Dieselbe erg
von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Spuren von Sauersto
einer kleinen Menge Stickstoff: H = 97.14 Proc., CH_4 =
= 2.76 Proc. Eine andere Probe enthält etwas mehr Su

fähr gleiche Volume Wasserstoff und Kohlensäure unter gewissen Bedingungen (?) erhalten war, daß sich hierbei *Formaldehyd* synthetisch nach der Gleichung $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{COH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ gebildet habe.

F. Beilstein (1) erwähnt unter den in Wien im Jahre 1873 ausgestellten Producten der Bleizuckerfabrik von Elb und Pf und in Blasewitz bei Dresden eines *Aldehyds*, welcher in billiger Weise, ohne Anwendung von Oxydationsmitteln wie Braunstein oder Chromsäure, durch ozonisirte Luft dargestellt wird. Derselbe dient in ausgedehntem Maßstabe zur Bereitung von Aldehydgrün.

Berthelot (2) hat beobachtet, daß mit Wasserstoff verdünnter *Aldehyddampf* (im Verhältniß von 5 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Aldehyd) bei Dunkelrothgluth in Kohlenoxyd und Methan zerfällt : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}$. Ein kleiner Theil ($\frac{1}{6}$) bleibt — bei halbstündigem Erhitzen — unverändert, ein anderer scheint in Condensationsproducte überzugehen.

Die Einwirkung des *Broms auf Aldehyd* war bisher nur einmal, von Haarmann (3), untersucht worden. A. Pinner (4) fand bei einem erneuten Studium dieser Reaction, daß Brom sowohl in Substanz wie als Gas zu heftig auf gewöhnlichen Aldehyd sowie auf Paraldehyd einwirkt, um zu reinen Körpern zu führen. Glatt vollzieht sich dagegen die Reaction, wenn man Paraldehyd in etwa dem doppelten Gewicht Essigäther löst und zu der abgekühlten Lösung das Brom sehr langsam zutropfen läßt. Je nach der Quantität des angewandten Broms (2 oder 3 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd) bildet sich als Hauptproduct Dibrom- oder Tribromaldehyd (Bromal). Das *Dibromaldehyd* $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}$ stellt eine farblose, bei 140 bis 142° siedende, dem Bromal ähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche die Haut stark ätzt und sich in Wasser sehr leicht und unter starker Erwärmung löst. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu festem *Dibrom-*

(1) „Die chemische Großindustrie u. s. w.“, Leipzig, 1873. S. 22; Dingl. pol. J. 211, 77. — (2) Compt. rend. 79, 1100. — (3) Jahresber. f. 1870, 601. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1499.

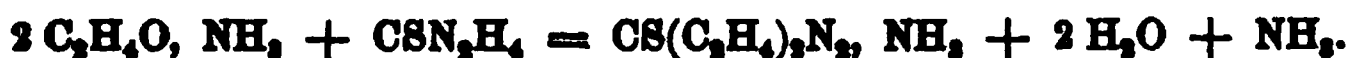
aldehydhydrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, welches lange Nadeln bildet; mit mehr Wasser übergossen oder auch bei längerem Stehen erstarrt es allmählich zu einer festen Modification, welche wahrscheinlich mit dem von Haarmann erhaltenen Körper identisch ist. Durch starke Basen wird Dibromaldehyd zersetzt, aber ohne Bildung von Methylenbromid. Mit Blausäure vereinigt es sich zu einem nicht krystallisirenden Additionsproduct, $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{O} + \text{HCN}$, welches durch Alkalien wieder zersetzt, durch Kochen mit Salzsäure in eine noch nicht krystallisirt erhaltene *Dibrommilchsäure* $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$ übergeführt wird. Das auf analoge Art dargestellte *Bromalcyanhydrat* $\text{C}_2\text{HBr}_3\text{O} + \text{HCN}$ wird durch Uebergießen mit starker Salzsäure fest und krystallisirt dann aus Alkohol in dicken farblosen Prismen, durch längeres Digeriren mit schwächerer wird es in bisher nur flüssig erhaltene *Tribrommilchsäure* $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3$ übergeführt.

N. Tawildarow (1) erhielt bei der Wiederholung der Versuche von Wurtz und Frapolli (2) über die Einwirkung von *Phosphorpentabromid* auf *Acetaldehyd* keine Spur von Aethylenbromid, sondern eine Verbindung $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{OBr}$, welche Er (3) auch direct durch Erhitzen von *Aldehyd* mit *Acetylbromid* auf 130° darstellen konnte. Sie siedet unter geringer Zersetzung bei 135 bis 145° und giebt mit Natriumäthylat Essigsäure und Acetal. — Erhitzt man die Producte der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stunden lang auf 180° , so entsteht unter Anderem eine geringe Menge Aethylenbromid.

Im Anschluß an die Versuche von Schiff (4), Roth (5), Schuster (6) und Medicus (7) hat M. Nencki (8) *Aldehyd* auf einige *Amide* einwirken lassen. Benzamid wird von reinem Aldehyd nur wenig gelöst, leicht jedoch und unter Temperatur-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 488 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1858, 289. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 731 u. 734 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1869, 605; f. 1871, 956. — (5) Jahresber. f. 1870, 623. — (6) Dasselbst 624. — (7) Ann. Chem. Pharm. 153, 44. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 158.

erhöhung bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer weissen krystallinischen Masse von *Aethylidenbenzamid* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Dasselbe schmilzt bei 188° , löst sich sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol, aus welchem es beim Abkühlen in rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es unter Wasseraufnahme in Aldehyd und Benzamid. Urethan löst sich leicht in Aldehyd. In dieser Lösung beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation von *Aethylidenurethan*. Dasselbe entsteht sofort und unter starker Erwärmung beim Zufügen einiger Tropfen Salzsäure; aus der erkalteten Lösung fällt es durch Wasser in atlasglänzenden Nadeln. Das *Aethylidenurethan* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ schmilzt bei 126° , ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, weniger in kaltem. Geschmack- und geruchlos. Nicht unzer setzt destillirbar. Durch verdünnte Säuren entsteht wieder Urethan und Aldehyd.—Die Wirkung der Salzsäure bei der Bildung der beiden beschriebenen Körper ist eine fermentative und jedenfalls nicht auf vorübergehende Bildung von Aethylidenchlorid zurückzuführen, denn letzteres wirkt selbst bei 120° auf Urethan nicht ein. Alkalien und verdünnte Essigsäure zeigen nicht die Wirkung der Salzsäure.—Während Reynolds (1) durch Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Aldehyd Aethylidensulfoharnstoff $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CSN}_2\text{H}_2$ erhielt, entsteht beim Erwärmen einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung von Sulfoharnstoff mit Aldehydammoniak eine Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$, welche sich als Brei kleiner Nadeln ausscheidet, sobald die Flüssigkeit zu kochen beginnt und durch Umkrystallisiren aus 90procentigem Weingeist gereinigt wird. Die Entstehung dieses als *Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs* aufzufassenden Körpers erfolgt nach der Gleichung :



Er ist schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem

(1) Jahresber. f. 1871, 788.

und Aether und schmilzt bei 180°. Die wässerige Lösung, welche intensiv bitter schmeckt, zerfällt bei fortgesetztem, schneller bei Gegenwart von Säuren, in Aldehyd, Sulfid und Ammoniak.

Ch. C. John (1) ist *Chloralhydrat* leicht löslich in fetten tierischen Oelen. — Derselbe (2) hat die von Ihm (3) bekannte Reaction von *Chloralhydrat* gegen *Pfeffermünzöl* und gegentheiliger Erfahrungen von anderer Seite noch geprüft und gefunden, daß dieselbe nur mit französischem, nicht deutschem oder englischem *Pfeffermünzöl* eintritt. Die beiden unterscheiden sich auch im Verhalten gegen Schwefel- und Weingeist.

Chloralalkoholat giebt nach M. Faithorne (4) mit Blei- oder Eisen einen weißen, *Chloralhydrat* keinen Niederschlag. Fügt man einer Mischung von *Chloralhydrat* mit Kaliumdichromat Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die durch Ammoniak roth, durch Aetznatron blaugrün, durch Kali blau wird. In Schwefelsäure löst es sich unter merklicher Temperaturerniedrigung. *Chloralhydrat* löst Morphin, Chinin, Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Aconitin und Atropin; ebenso vermindert es die Löslichkeit in Wasser es auch vermehrt. —

M. Faithorne (5) hat die Löslichkeit von Morphin, Veratrin und Atropin in *Chloralhydratlösung* (3 *Chloralhydrat* : 1 *Wasser*) genauer bestimmt und giebt Vorschriften zum Dissolviren derartiger Lösungen.

Chloralhydrat vereinigt sich nach J. F. Brown (6) mit Campher beim Zusammenreiben unter schwacher Temperatur (30° F.) zu einer Flüssigkeit von der Consistenz des Oeles, welche sich in Alkohol und Aether leicht löst, aber in Wasser allmählich in ihre Componenten zersetzt wird.

Liebreich (7) machte auf die Gefahren aufmerksam,

Arch. Pharm. [3] 4, 328. — (2) Dasselbet 328. — (3) Jahresber. f. Pharm. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 596. — (5) Dasselbet 4, 507. — (6) J. Trans. [3] 4, 729. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 4, 796 aus der Wochenschr.

mit denen der Gebrauch von unreinem oder verfälschtem *Chloralhydrat* als Hypnoticum verbunden ist.

J. Personne (1) hält an Seiner (2) Ansicht, nach welcher die *physiologische Wirkung des Chlorals* auf seinem Uebergange in Chloroform beruht, fest, nachdem Er gegenüber dem hiergegen gemachten Einwande, daß die Alkalinität des Blutes für diese Zersetzung unzureichend sei, ermittelt hatte, daß bei einer Temperatur von 40° in Flüssigkeiten, die nur durch einen Gehalt an doppelt-kohlens. Kali oder Natron, bors. oder phosphors. Natron alkalisch sind, sowie auch in Blut und in Eiweiß Chloral in Chloroform übergeht. Die gleichwohl vorhandene Verschiedenheit in der Wirkung des Chlorals, welche die des Chloroforms namentlich in der Zeitdauer übertrifft, kann nicht durch eine additionelle Wirkung der durch die Oxydation der Ameisensäure entstehenden Kohlensäure erklärt werden; denn selbst Gaben von 10 g ameisens. Natron rufen bei Hunden keine Anästhesirungserscheinungen hervor; sie beruht vielmehr wahrscheinlich darauf, daß das Chloral mit den Eiweißstoffen des Blutes Verbindungen eingeht, die nur langsam wieder im Kreislauf zersetzt werden und das Chloroform zur Wirkung kommen lassen. Personne fand nämlich, daß frisches Blut, dem man Chloralhydrat zugesetzt hat, gerinnt und sich bei gewöhnlicher Temperatur in offenen Gefäßen selbst bei halbjährigem Stehen nicht weiter verändert. Muskelfleisch nimmt aus 10procentiger Chloralhydratlösung eine beträchtliche Menge Chloralhydrat auf und unterliegt dann nicht mehr der Fäulnis. Mit *Albumin* geht Chloralhydrat eine Verbindung ein, welche sich in den Lösungen beider Componenten löst. Einmal erhielt Personne ein Product, welches zuerst acht Tage bei 40 bis 45° getrocknet, dann gepulvert und bei 100° getrocknet einen Chlorgehalt ergab, der unter Annahme der Lieberkühn'schen Albuminformel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{32}S$ der Verbindung: Albumin + 2 Chloralhydrat — 1 Wasser entsprach.

(1) Compt. rend. 79, 129. — (2) Jahresber. f. 1870, 614.

et (1) fand, daß *Chloralhydrat* durch Kaliumper-
in alkalischer Lösung bei 40° in Kohlenoxyd, Kohlen-
eisensäure und Chlorwasserstoff zersetzt wird. Die
können sehr verdünnt und statt durch freies Alkali
a Borax alkalisch sein. Da im Blute ähnliche Be-
vorhanden sind, so ist Er geneigt, die Wirkung des
rats im Thierkörper der gleichen Zersetzung und
m dabei entstehenden Kohlenoxyd zuzuschreiben.

eyer und L. Dulk (2) haben Ihre (3) Versuche über
rat im Zusammenhange mitgetheilt.

gliodoro (4) hat *Chloral* und *Brom* zu gleichen Mol.
neuen und zeitweise geöffneten Röhren so lange auf
0° erhitzt, bis das Brom größtentheils verschwunden
ich nur noch wenig Gas entwickelte. Er erhielt *Tri-*
bromid, *Bromtrichlormethan*, Bromwasserstoff und
d :



cte sind durch Destillation nur schwierig zu trennen.
z von Wasser scheidet sich aber CCl_3Br ab, während
Br in Trichloressigsäure übergeht. — Ogliodoro (5)

gleiche Mol. *Chloral* und *Allylalkohol* zu einer bei
nden, dickflüssigen, farblosen Verbindung $\text{CCl}_3 \cdot$
 OC_2H_5 vereinigt. Sie färbt sich allmählich an der
rrt in einer Kältemischung zu bei 20·5° schmelzenden
st sich langsam in Wasser unter Zersetzung und ver-
t mit Brom zu einer syrupösen gelben Flüssigkeit,
lich $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, welche in
glasartig erstarrt und nicht destillirbar ist. Phosphor-
d wirkt heftig auf das Allylderivat ein und nach Zer-
es Phosphoroxychloride durch Wasser kann eine bei

ipt. rend. 39, 662. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1871, 65. —
r. f. 1870, 612; f. 1871, 508; f. 1873, 469. — (4) Deutsch. ch.
14, 1461 (Corresp.). — (5) Dasselbst 1462 (Corresp.); Gazz. chim.
7 u. 463.

195° unter Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit erhalten werden, deren Chlorgehalt der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ entspricht und welche noch die Fähigkeit besitzt, sich mit Brom zu verbinden.

Leitet man, nach G. Wyss (1), einen Strom von *Schwefelwasserstoff* mehrere Stunden lang durch eine concentrirte wässrige Lösung von *Chloralhydrat*, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei. Nach der Analyse und Beschreibung der Eigenschaften ist der so erhaltene Körper identisch mit der von Hagemann (2) und von Paternò und Ogliastro (3) dargestellten Verbindung $[\text{CCl}_3\text{-CH(OH)}]_2\text{S}$. Ein Zusatz von Salzsäure zu seiner Lösung in Wasser vermindert deren leichte Zersetzlichkeit, ein Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bewirkt eine dunkelbraunrothe Färbung und nach einiger Zeit Ausscheidung eines amorphen Niederschlages, wie es schon Walz (4) bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Chloralhydrat beobachtet hat. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid am Rückflusskühler entsteht das *Diacetylderivat* $[\text{CCl}_3\text{-CH(OC}_2\text{H}_5\text{O)}]_2\text{S}$, welches nach der Abscheidung aus dem Reactionsproduct durch Wasser und Auswaschen eine fettig anfühlende Masse darstellt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen prismatischen Krystallen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 78°, lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, kaum merklich in Wasser und werden von Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Behandelt man eine *verdünnte* wässrige Chloralhydratlösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine öartige Flüssigkeit von widerlichem Geruch, die ein Gemenge zu sein scheint.

L. Henry (5) hat gefunden, daß das *Chloral* sich nicht nur mit Wasser und mit Alkoholen, sondern überhaupt mit Substanzen verbindet, die ein alkoholisches Hydroxyl enthalten. Die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 211; Monit. scientif. [3] 4, 321. — (2) Jahresber. f. 1872, 443. — (3) Jahresber. f. 1873, 464. — (4) Jahresber. f. 1872, 441. — (5) Bull. de l'Acad. royale de Belg. [2] 33, Nr. 5; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 762.

Chloral gegen Alkohole.

henden Verbindungen haben die allgemeine Formel $\begin{smallmatrix} \text{OX} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, wo X einen einwerthigen Rest bezeichnet. Er

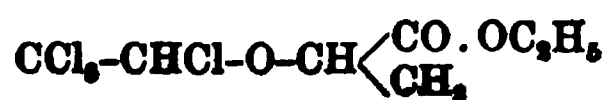
diese Regel an Glycol, Glycerin, Glycolchlorhydrin, d Bromhydrin, Milchsäureäther und Weinsäureäther. nigung erfolgt unter Wärmeentwicklung, die um so je positiver und von je kleinerem Molekulargewicht al X ist. Die Producte sind im Allgemeinen in Wasser regeneriren mit Schwefelsäure Chloral und verhalten n Alkalien wie Chloral selbst. Beim Erhitzen tritt n ein. Speciell beschrieben sind die nachstehenden gen : 1. *Glycol* vereinigt sich mit 2 Mol. *Chloral* unter ; der Temperatur um 70° zu einer zähen Flüssigkeit, usser untersinkt und sich nur langsam darin löst. Sie chaft auf Phosphorchlorid unter Bildung von *Tetra-*

ylglycol $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCl}\text{-}\text{CCl}_2) \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCl}\text{-}\text{CCl}_2) \end{matrix}$. Dieses ist eine dicke

üssigkeit von schwachem Geruch, scharfem Geschmack spec. Gewicht 1.73 bei 17°. Es ist in Wasser unlös- nicht unzersetzt destillirbar. 2. Mit *Glycolmonochlor-* verbindet sich *Chloral* zu einer zähen Flüssigkeit von lichem Geruch, die in Wasser untersinkt und sich nur darin löst. Sie destillirt unter Spaltung zwischen id 130°; das Destillat erhitzt sich von selbst und geht sprtüngliche Substanz zurück. Durch Einwirkung von rid entsteht das *Acetylderivat* $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \end{smallmatrix}$, wirkung von Phosphorchlorid entsteht *Pentachloräther* 1-O-CH₂-CH₂Cl. Nach dem Waschen mit Sodalösung, über Chlorcalcium und Rectificiren stellt der letztere se, etwas dicke Flüssigkeit dar, von scharfem campher-

try stellt dasselbe dar, indem Er Glycol unter starker Abkühlung : sättigt und das Product in zugeschmolzenen Röhren auf 100°

artigem Geruch und süßlichbitterem Geschmack. Er siedet in reinem Zustande unzersetzt (1) bei 235° (nicht corr.) unter 763 mm Druck und hat bei 8° das spec. Gew. 1.577. Wasser, daher auch feuchte Luft, zersetzt ihn in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen in Chloral, Glycolchlorhydrin und Salzsäure. Analog ist die Zersetzung durch Alkalien, welche noch ihrerseits auf die Producte weiter einwirken. Durch Schwefelsäure entsteht Chloral und *Glycolchlorschwefelsäure*. — 3. *Chloral* und *Milchsäureäther* verbinden sich nur unter geringer Erwärmung (10 bis 15°) und wie es scheint nur allmählich, da die Mischung erst nach einigen Stunden in Wasser unlöslich wird. Die entstandene zähe Flüssigkeit reagirt auf Phosphorchlorid unter Bildung von *Tetrachloräthylmilchsäureäther*



einer dicken, farblosen, nicht destillirbaren Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und süßlichem Geschmack. Spec. Gewicht bei $11^{\circ} = 1.42$. Wasser, Alkalien und Schwefelsäure zersetzen sie analog der vorigen Verbindung. — *Monäthyläthylidenglycol*

$\text{CH}_3\text{-CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ bildet mit Chloral keine Verbindung, sondern zersetzt sich in seine Componenten Aldehyd und Aethylalkohol, von denen letzterer mit dem Chloral zu Chloralalkoholat zusammentritt. — Henry knüpft hieran Betrachtungen über die Zahl der theoretisch möglichen (77) und der bekannten Chlor-derivate des Aethyläthers. Analog der Bildung des obenerwähnten Pentachloräthers würde man weitere gechlorte Aether vermittelt des Mono- und Dichloraldehyds einerseits, des Aethylalkohols und des Glycolchlorhydrins andererseits darstellen können.

O. Wallach (2) hat Seine Versuche über die Einwirkung von *salpetriger Säure* (3), von *Aminen* (4) und *Amiden* (5) auf

(1) Dampfdichte gef. 8.80 (ber. 8.51). — (2) Ann. Chem. **173**, 274; Monit. scientif. [3] **4**, 1024. — (3) Jahresber. f. 1872, 495. — (4) Daselbst, 633 und 646. — (5) Daselbst, 692 und 710.

Chloral in einer ausführlicheren Mittheilung beschrieben. Neu ist in derselben die Beschreibung des aus *Xylidin und Chloral* sich bildenden Körpers $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$. Derselbe bildet feine Nadeln, die sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol lösen und bei 95 bis 99° schmelzen. Dieser im Vergleich mit den entsprechenden Anilin- und Toluidinderivaten niedrige Schmelzpunkt spricht dafür, daß das angewendete Xylidin, welches aus den Nachläufen des Anilins mittelst Abscheidung als salpeters. Salz dargestellt war und bei 212 bis 216° siedete, ein Gemenge isomerer Verbindungen war. — Salzs. Anilin löst sich in schmelzendem Chloralhydrat zu einer grünen Masse, aus welcher sich auf Wasserzusatz ein schwerlösliches grünes Pulver abscheidet. Löst man dasselbe in Alkohol und setzt Ammoniak hinzu, so fällt die Substanz nur schwach grau gefärbt wieder aus, wird aber bei längerem Stehen an der Luft wieder grünlich. Diese Substanz ist keine Base, wonach eine frühere Angabe (1) zu berichtigen. Die Analyse führte nicht zu constanten Resultaten.

E. v. Meyer (2) hat die Bildung geringer Mengen von *Acrolein* bei der im geschlossenen Eudiometer ausgeführten Verbrennung von Aethylen mit einer eben zur Entzündlichkeit durch den elektrischen Funken hinreichenden Sauerstoffmenge beobachtet. Diese Sauerstoffmenge beträgt auf 100 Vol. Aethylen etwas mehr als 60 Vol. Sauerstoff oder etwa $\frac{1}{5}$ des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantum und es verbrennt unter diesen Umständen nur ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd, während ein anderer Theil (3), sowie der Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden wird. Das im Entstehungszustande befindliche Kohlenoxyd verbindet sich wahrscheinlich in geringer Menge

(1) In der Jahresber. f. 1871, 704 citirten Mittheilung. — (2) J. pr. Chem. [2] 11, 113. — (3) Diese Kohleausscheidung aus dem farblosen Gase macht das in Rede stehende Experiment zu einem instructiven Vorlesungsversuch.

mit einem gleichen Volum noch unveränderten Aethylens zu Acrolein :



Veranlaßt durch eine vorläufige Notiz von E. Linne-
mann (1), wonach bei der Oxydation von *Acroleindibromid*
eine von den beiden Dibrompropionsäuren Tollens' (2) ver-
schiedene Substanz entsteht, theilte L. Henry (3) mit, daß
nach Seinen Versuchen das Dibromid sich in Berührung mit
Salpetersäure von mittlerer Stärke *polymerisirt*, ohne sich zu
oxydiren. Das polymere Dibromid $(\text{C}_3\text{H}_4\text{OBr}_2)_n$ ist ein fester
Körper, der aus heißem Wasser in schönen glänzenden Blättern,
durch Verdunstung in gut ausgebildeten Prismen krystallisirt.
Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem
und namentlich in Alkohol; Schmelzpunkt 59° . Durch Ein-
wirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung entsteht
ein in Wasser untersinkender und darin unlöslicher Körper,
welcher oberhalb 200° unter partieller Zersetzung siedet. Er ist
wahrscheinlich $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2 \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

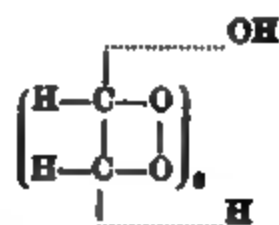
Nach L. Diehl (4) löst sich *Crotonchloralhydrat* bei $12\frac{1}{9}^\circ$
in 22.5 bis 25 Thln. Wasser.

N. Ljubavin (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Am-
moniakverbindungen des Valerals* in russischer Sprache ausführ-
lich veröffentlicht.

H. Schiff (7) hat die Darstellung des von Ihm (8) er-
haltenen *Condensationsproductes des Glyoxals*, welches Er *Hexa-
glyoxalhydrat* nennt, genauer beschrieben. Man löst Glyoxal
oder auch das ziemlich weit eingedunstete Rohproduct der Ein-
wirkung von Salpetersäure auf Alkohol (9) in 5 bis 6 Volumen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 869. — (2) Jahresber. f. 1873, 546 ff.,
vgl. auch diesen Bericht : Säuren der Fettreihe. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber.
1874, 1112. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 341 aus einer Mittheilung des Ver-
fassers an den *American Practitioner*. — (5) Ammoniakverbindungen des Valerals,
Petersburg, 1874. — (6) Jahresber. f. 1873, 475 u. 691. — (7) Ann. Chem.
Pharm. 173, 1. — (8) Jahresber. f. 1873, 464. — (9) Man beschickt Liter-

conc. Essigsäure, leitet etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang Salzsäure die Lösung und überläßt sie dann in verschlossener Flasche an einem mäßig warmen Ort sich selbst. Bereits nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung einer weißen, allmählich zunehmenden, zuletzt die ganze Flüssigkeit füllenden Substanz. Sie wird auf dem Aspiratorfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. — Nach seinem Verhalten dem Hexaglyoxalhydrat die Formel :

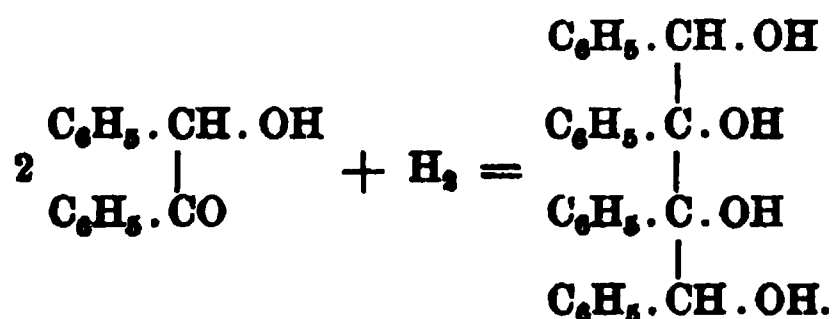


ertheilen.

Das aus Monobromtoluolen durch Erhitzen mit Zink gepulverte *Desoxybenzoin* wurde schon von Limp Schwanert (1) durch Jodwasserstoffsäure in Toluol und Dibenzyl übergeführt. H. Goldenberg (2) hat die Bildung von Dibenzyl auch für das durch Reduktion von Benzoin entstehende *Desoxybenzoin*, für das hierbei als Nebenproduct entstehende *Toluylenhydrat* und für das Benzoin bestätigt. Bei der Behandlung des Benzoin mit Zink und verdünnter Salzsäure erhielt er neben *Desoxybenzoin* und *Toluylenhydrat* noch eine dritte Substanz, welche sich bei der Auflösung des Zinks als weißes Krystallpulver und nach der Reinigung durch wiederholtes Umlösen aus siedendem Alkohol der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$, d. h. *Benzoinpinakone* entsprach. Dasselbe entsteht auch bei 130° schmelzenden *Hydrobenzoin* (3) bei Einwirkung

von Wasser je 550 chem. Weingeist, unter welchen man ohne Zusatz von Wasser je 450 chem. gewöhnliche concentrirte Salpetersäure stellt dieselben, durch aufgesetzte Sicherheitsröhren verschlossen, von 17 bis 20° . Nach vier bis fünf Wochen wird die Verarbeitung beendet. — (1) Jahresber. f. 1870, 581. — (2) Deutsch. ch. Ges. 1871 (von J. Wislicenus mitgetheilt); Ann. Chem. 174, 332. — (3) folgenden Artikel.

Natriumamalgam auf eine alkoholische Benzoïnlösung, welche durch Salzsäure stets schwach sauer gehalten wird, und wird am reichlichsten erhalten, wenn man eine alkoholische Benzoïnlösung auf granulirtcs Zink gießt und sehr allmählich mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol in kleinen Antheilen hinzufügt. Zweckmässig ist es, die Lösung durch steten Zusatz von Benzoïn dauernd auf dem Sättigungspunkte zu erhalten. Das *Benzoïn-pinakon* krystallisirt in feinen spröden glasglänzenden Prismen und Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in kochendem Weingeist und Aether lösen. Sie schmelzen bei 208° und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Constitutionsformel (1) und Entstehung finden ihren Ausdruck in der Gleichung :



C. Forst und Th. Zincke (2) theilten aus einer angefangenen größeren Untersuchung über *Körper der Hydrobenzoïnreihe* die bezüglich der Alkohole $\text{C}_{14}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ erhaltenen Resultate mit. Limpricht und Schwanert (3) hatten bekanntlich angegeben, aus Stilbenbromid durch Behandeln mit Silberacetat und Eisessig und Verseifen der entstandenen Aether die isomeren und von Ammann und Fittig's (4) Hydro- und Isohydrobenzoïn verschiedenen Körper Toluylen- und Isotoluylenalkohol erhalten zu haben, während der aus Benzoïn mit alkoholischem Kali dargestellte Stilbenalkohol mit dem Hydrobenzoïn identisch zu sein scheine. Forst und Zincke kamen durch ihre weiter unten mitgetheilte Untersuchung zu dem Resultat, daß die vier von Limpricht und Schwanert angenommenen

(1) Bezüglich der Formel des Benzoïns folgen wir der ausführlicheren Mittheilung in den Ann. Chem. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1708; Forst, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1874. — (3) Jahresber. f. 1871, 462. — (4) Jahresber. f. 1878, 477.

Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ nicht existiren, sondern auf zwei, das Hydro- und Isohydrobenzoïn, zu reduciren seien. Der Toluylen- und Isotoluylenalkohol sind Gemenge dieser beiden, der Stilbenalkohol identisch mit Zinin's (1) Hydrobenzoïn. Sie bestätigten zunächst die Angaben von Ammann und Fittig über die Eigenschaften und Bildung des Hydro- und Isohydrobenzoïns bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl und Wasser (2) oder verdünnten Alkohol, sowie die von A. Claus (3), Welcher dasselbe Agens auf eine Lösung von Bittermandelöl in wasserhaltigem Aether einwirken ließ. Sie fanden ferner, daß auch bei dem Verfahren von Zinin Isohydrobenzoïn in ziemlicher Menge entsteht. Aus Benzoïn erhielten Sie durch Einwirkung von Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen stets nur — und zwar in relativ größter Menge — das gewöhnliche Zinin'sche Hydrobenzoïn, daneben einen neuen Körper (4). Außerdem stellten sie verschiedene Versuche mit anderen Säuren an, erhielten jedoch entweder schlechtere Ausbeute oder harzige Producte. Zur Darstellung ist die Methode von Claus vorzuziehen, demnächst die von Fittig. Zur Trennung von Hydro- und Isohydrobenzoïn diene systematisches Umkrystallisiren aus Essigsäure (Acetum concentratum). Isohydrobenzoïn krystallisirt daraus und aus Alkohol in dünnen, oft Aggregate bildenden wasserfreien Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120°, aus Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 95 bis 96°, die bei längerem Liegen unter Wasser zerfallen und dann höher schmelzen. Hydrobenzoïn schmilzt stets bei 132 bis 134°. Isohydrobenzoïn giebt beim schwachen Erwärmen mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew., wie schon Fittig fand, harzige Producte, welche jedoch beim langsamen Krystallisiren aus Alkohol glasglänzende, bei 98° schmelzende Krystalle liefern; beim Kochen mit Salpetersäure wurden dünne gelbliche Nadeln

(1) Jahresber. f. 1862, 265. — (2) Bei Anwendung von nur 2 (statt 4) Thl. Wasser auf 1 Thl. Bittermandelöl entsteht hauptsächlich Benzylalkohol und Benzoëssäure. — (3) Jahresber. f. 1866, 353. — (4) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

vom Schmelzp. 78 bis 81° erhalten. Phosphorbromid führt, ähnlich wie Phosphorchlorid (Fittig), beide Hydrobenzoïne in dasselbe, anscheinend mit Stilbenbromid identische Bromid über. Beide geben mit chroms. Kali und Schwefelsäure fast quantitativ Benzaldehyd resp. Benzoësäure, was für die Structur $C_6-C-C-C_6$ des Kohlenstoffkerns spricht (1). Versuche, die beiden Isomeren durch Erhitzen für sich auf 200° bis 240° oder mit Wasser auf 180 bis 190°, oder durch Behandlung des Hydrobenzoïns mit Reductionsmitteln in einander überzuführen, waren erfolglos. Bei der Wiederholung der Versuche von Limpricht und Schwanert legten Forst und Zincke auf die von Letzteren verabsäumte Trennung der Essigäther besonderes Gewicht. Das angewendete Stilbenbromid war sorgfältig gereinigt. Beim Erhitzen desselben mit essigs. Kali und Alkohol auf 170 bis 180° entstand in grösserer Menge Monobromstilben $C_{14}H_{11}Br$, in kleinerer Stilben, kein Essigäther. Bei Ersetzung des Alkohols durch Eisessig wurde erhalten: etwas Monobromstilben, in ziemlicher Menge Stilben und als Hauptproduct *zwei Essigäther*, ein *basischer* $C_{14}H_{12}(OH)OC_2H_5O$ und ein *neutraler* $C_{14}H_{12}(OC_2H_5O)_2$, die sich beide von Ammann's *Isohydrobenzoïn* herleiten. Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit essigs. Silber wurde keine nennenswerthe Menge Stilben regenerirt, dagegen *drei Essigäther*, zwei neutrale und ein basischer, erhalten: der eine neutrale und der basische waren mit den beiden obigen identisch und gaben beim Verseifen Isohydrobenzoïn, der zweite neutrale lieferte hierbei *Hydrobenzoïn*. Ebenso entstanden die *neutralen Benzoësäureäther* beider Hydrobenzoïne beim Erhitzen von Stilbenbromid mit benzoës. Silber und Xylol. Ausserdem entstehen bei all diesen Reactionen noch harzige oder ölige bromhaltige Producte, welche beim Verseifen mit Leichtigkeit reines

(1) Dasselbe gilt für das *Tolan*, welches bei der *Oxydation* neben fraglichen Spuren von Benzophenon nur Benzoësäure und etwas Essigsäure lieferte. Ebenso wurde bei der Oxydation der harzigen oder öligen, bei den Methoden von Zinin und Claus entstehenden Nebenproducte nur Benzoësäure (neben Benzophenon?) erhalten.

Hydrobenzoin.

benzoin liefern, aber nicht genauer untersucht wurden. In dem regenerirten Stilben dargestellte Bromid verhielt man wie das ursprüngliche; es gab mit essigs. Kali und Isohydrobenzoin, mit essigs. Silber die beiden Hydrobenzoine. Dies spricht für die Einheitlichkeit des Stilbens. — Da beide Hydrobenzoine von anscheinend einheitlichen Körpern — Bittermandelöl und Stilbenbromid — sich ableiten und beim Behandeln mit Phosphorpentabromid auch dasselbe, mit Stilbenbromid identische Bromid liefern, so ist ihre Isomerie vorläufig nicht verständlich. — Die folgende Tabelle enthält die nähere Beschreibung der ersten Verbindungen; sämtliche Aether wurden durch Verdampfen geprüft, ob der in ihnen angenommene Alkohol wirklich darin enthalten sei.

Hydrobenzoin.

Dibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und schwer löslich. Schmelzp. 233° .
Diacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit Silberacetat, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoin durch Einwirkung Acetylchlorid und von Essigsäure erhalten. Schöne prismatische Krystalle, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem weniger löslich. Schmelzp. 134° .

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Stilbenbromid mit Silberacetat, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoin mit Essigsäure erhalten. Lange, in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp. 84° .

Dibenzoyl $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoes. Silber, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoin mit Benzoylchlorid er-

Isohydrobenzoin.

Dibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und Aether schwer löslich. Schmelzp. 232° .

Diacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit essigs. Silber und mit essigs. Kali dargestellt, aus Monacetat durch Essigsäureanhydrid und durch Acetylchlorid, aus Bittermandelöl-Isohydrobenzoin mit Essigsäureanhydrid erhalten. Krystallisirt in Blättern oder gut ausgebildeten Prismen, die beide rhombisch zu sein scheinen. Die Blätter schmelzen constant bei 117 bis 118° , die Prismen das erste Mal bei 117 bis 118° , beim zweiten oder dritten Mal dagegen bei 105 bis 106° . Durch Umkrystallisiren aus den Blättern gewonnene Prismen zeigen dasselbe Verhalten.

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Stilbenbromid mit essigs. Kali oder essigs. Silber erhalten. Kurze, dicke Nadeln, in Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 87 bis 88° .

Dibenzoyl $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoes. Silber erhalten, nicht durch Benzoylchlorid

Hydrobenzoïn.

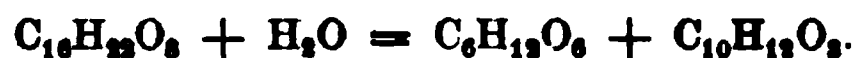
halten. Kleine, in heißem Alkohol sehr schwer lösliche, in heißer Essigsäure leichter lösliche Nadeln. Schmelzp. 246 bis 247°.

Isohydrobenzoïn.

darstellbar. Spröde weiße Nadeln, in heißem Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 153 bis 154°.

Fr. Tiemann und W. Haarmann (1) sind von dem *Coniferin*, dem Glycosid der Coniferen, zum *Vanillin* gelangt und haben dessen Constitution ermittelt. Verdünnte Säuren bewirken, wie schon W. Kubel (2) fand und Sie bestätigten, zwar ein Zerfallen des Coniferins in Traubenzucker und einen zweiten Körper; allein die harzartige Beschaffenheit des letzteren verhindert seine nähere Untersuchung. Vermittelst des Emulsins dagegen wird neben Traubenzucker ein krystallisirbares Spaltungsproduct erhalten. Zweckmäfsig übergießt man 50 g reines Coniferin (3) mit 500 g Wasser, fügt 0.2 bis 0.3 g trockenen, nach Bull (4) und Ortloff (5) dargestellten Emulsins hinzu und überläßt das Ganze bei 25 bis 36° sich selbst. Im Laufe von 6 bis 8 Tagen ist die Gährung vollendet, das Coniferin verschwunden und an dessen Stelle ein flockig-krystallinischer Körper ausgeschieden, während die Flüssigkeit Traubenzucker enthält. Durch wiederholtes Schütteln der Mischung mit Aether und Abdestilliren des letzteren erhält man das krystallinische Spaltungsproduct in Form eines bald erstarrenden Oeles, oder bei weniger weit fortgesetzter Verdampfung des Aethers direct in Form von weißen prismatischen Krystallen. Dieselben schmelzen bei 73 bis 74°, sind leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heißem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie besitzen die Formel $C_{10}H_{12}O_3$ und entstehen aus dem Coniferin, da sie neben Zucker das einzige Spaltungsproduct desselben darstellen, nach der Gleichung :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 608; Ann. chim. phys. [5] 3, 327; Berl. Acad. Ber. 1874, 333; Compt. rend. 70, 1365; Chem. News 30, 3; Pharm. J. Trans. [3] 4, 996; Lond. R. Soc. Proc. 33, 398. — (2) Jahresber. f. 1866, 674. — (3) Ueber Darstellung, Formel und Eigenschaften des Coniferins siehe diesen Bericht: Glycoside. — (4) Jahresber. f. 1849, 493. — (5) Arch. Pharm. [2] 45, 24 u. 129.



In Alkalien löst sich das krystallisirte Spaltungsproduct auf, wird aber durch Säuren selbst beim vorsichtigsten Neutralisiren in amorphem Zustande ausgefällt, in welchem es in Alkohol und Aether schwerer löslich ist und nach dem Trocknen bei 100° ein weißes, leicht gelb oder gelbroth werdendes Pulver darstellt, das nach Art der Harze bei 150 bis 160° erweicht. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften fällt auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Lösung des krystallisirten Spaltungsproductes in Wasser oder verdünntem Weingeist aus und identisch damit ist auch das bei Einwirkung von Säuren auf Coniferin entstehende Harz, dessen Bildung sich nun leicht erklärt. Die amorphe Substanz hat dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte und ist daher wahrscheinlich ein Polymeres der letzteren. Beide werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt und dann mit rother Farbe gelöst. Nach seinen im Folgenden zu besprechenden Derivaten ist das krystallisirte Spaltungsproduct als der Methyläthyläther des Protocatechualdehyds anzusehen. Die Anfangs geruchlose Substanz nimmt allmählich einen Vanillegeruch an, der noch stärker beim Erwärmen der krystallisirten oder amorphen Modification, oder auch des Coniferins mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch besser mit einem Chromsäureoxydationsgemisch auftritt und von der Bildung von *Vanillin* herrührt. Unterwirft man eine solche Mischung der Destillation, so läßt sich dem Destillat — dessen erste Antheile Aldehyd enthalten — das Vanillin durch Schütteln mit Aether entziehen und in schönen, weißen, meist sternförmig gruppirten Nadeln von dem charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille gewinnen. Reichlicher erhält man dasselbe, indem man eine wässrige Coniferinlösung langsam in ein erwärmtes Gemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure einfließen läßt, dann mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt und das wieder erkaltete und filtrirte Gemisch direct mit Aether ausschüttelt. Das so dargestellte Vanillin $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ stimmt im Schmelzpunkt, den Löslichkeitsverhältnissen, den Eigenschaften der Salze, welche

sämmtlich der Formel $C_8H_8RO_3$ entsprechen, sowie in den Eigenschaften des Monobrom- und Monojodsubstitutionsproductes (ersteres stellten Tiemann und Haarmann mittelst Bromdampf dar) vollkommen mit der von Charles (1) genauer beschriebenen Vanillasäure überein. Von neuen Salzen finden sich folgende beschrieben: Das *Natriumsalz* scheidet sich auf Zusatz concentrirter Natronlauge zu einer Lösung von Vanillin in verdünnter in Krystallen aus, die durch Abpressen und nach dem Ueberführen des noch anhängenden Natrons in Carbonat durch Ausziehen mit Weingeist gereinigt werden. Es bildet gelbe Nadeln. Das *Baryumsalz* wird beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Vanillin mit Chlorbaryum und Ammoniak als weißes Pulver erhalten. Das *Silbersalz* ist ein weißer, sich rasch schwärzender Niederschlag. — Durch Schmelzen mit Kalihydrat bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird Vanillin in *Protocatechusäure* übergeführt, welche ihrerseits bei der trockenen Destillation *Brenzcatechin* liefert. Erhitzt man Vanillin mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht, wie schon Charles fand, Methyljodid, und erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure auf 180 bis 200°, so gelingt es, neben Methylchlorid auch das zweite Zersetzungsproduct, *Protocatechusäurealdehyd*, nachzuweisen. Endlich liefert Vanillin mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid ein Acetyl- resp. Benzoylderivat. Diese Reactionen beweisen, daß dem Vanillin die Formel eines *primären Methyl-*

äthers des Protocatechualdehyds $C_8H_8 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{COH} \end{matrix}$ zukommt. Das erste

Spaltungsproduct des Coniferins ist der Aethyläther dieser Ver-

bindung $C_8H_8 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{COH} \end{matrix}$; denn es ist keine Säure, giebt keine

Acetyl- oder Benzoylverbindung, liefert aber beim Schmelzen mit Kalihydrat (wie auch Coniferin) Protocatechusäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Gemisch von Methyl-

(1) Jahresber. f. 1872, 808.

und Aethyljodid (daneben Protocatechusäure und Brenzcatechin, wenn nur auf 100° erhitzt wurde).

Ketone.

G. A. Barbaglia (1) isolirte aus dem Product der Einwirkung von *Chlor* auf *Aceton* (2) zwei Fractionen, von denen die eine, bei 117 bis 121° siedend, den Chlorgehalt des *Mono-chloracetons* besaß, die andere, bei 140 bis 170° aufgefangen, nach einigen Stunden groÙe, bei 44° schmelzende prismatische Krystalle abschied, deren Analyse auf *Dichloraceton* führte. Die Krystalle sublimiren leicht und verflüchtigen sich an der Luft; sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Nach ihrem Schmelzpunkt wären sie mit dem Dichloraceton von Markownikoff (3) identisch, doch hält sie Barbaglia nicht für $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$, sondern nach vorläufigen Dampfdichtebestimmungen für ein polymeres Dichloraceton.

Wie Grimaux (4) gefunden hat, ist das von Cahours (5) aus citronsauren Alkalien und Brom erhaltene *Bromoxaform*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 467. — (2) Mit Rücksicht auf die zahlreichen einander zum Theil widersprechenden Angaben über die Producte dieser Reaction (Jahresber. f. 1865, 313; f. 1871, 529 u. 530; f. 1872, 454 u. 455; f. 1873, 479) mögen folgende Details hier Platz finden. In 500 g durch eine Kältemischung abgekühlten Acetons (Siedep. 57 bis 61°) wurde im zerstreuten Lichte Chlor eingeleitet, bis das Gewicht um etwa $\frac{2}{3}$ zugenommen hatte. Das Rohproduct wurde mit Wasser und Marmor behandelt, dann mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bildete zwei Schichten. Die untere wurde über Chlorcalcium entwässert und fractionirt. Der bei 56 bis 100° übergehende Theil (größtentheils unverändertes Aceton) wurde wieder mit Chlor behandelt. Das Gesamtproduct wurde dann durch sechsmaliges Destilliren in folgende Fractionen geschieden:

bis 100° = 90 g	117 bis 121° = 280 g	130 bis 140° = 20 g
100 bis 117° = 40 g	121 bis 130° = 60 g	140 bis 170° = 90 g. —

(3) Jahresber. f. 1873, 324. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 736 (Corresp.); vgl. auch A. Steiner, dieser Bericht: Säuren der Fettreihe. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502; Jahresber. f. 1862, 318.

und der von Cloëz (1) aus essigs. Methyläther und Brom dargestellte krystallisirte Körper mit dem *fünffach-gebromten Aceton* $\text{CHBr}_3\text{-CO-CBr}_3$ identisch. *Reines* Methylacetat wird in der Kälte von Brom gar nicht angegriffen, wohl aber unreines, acetonhaltiges, aus welchem auch der Cloëz'sche Körper erhalten wurde.

W. Heintz (2), N. Sokoloff und P. Latschinoff (3) und W. Oechsner und A. Pabst (4) haben die Einwirkung des *Ammoniaks auf Aceton* untersucht. Alle widersprechen der Angabe von Vincent (5), daß hierbei Methylamin neben Aldehyd entstehe. Während aber Oechsner und Pabst an deren Stelle eine Base erhielten, welche Sie für identisch mit Städeler's (6) Acetonin halten, gelangten Heintz sowie Sokoloff und Latschinoff je nach den Bedingungen der Reaction oder auch gleichzeitig zu drei verschiedenen Basen, von denen keine die Zusammensetzung des Acetonins besitzt. Eben so wenig konnten die drei Letzteren durch Einwirkung von Ammoniakgas auf reines oder mit Aether verdünntes Aceton das Acetonammoniak von Städeler erhalten. Reines Aceton absorbiert nach Sokoloff und Latschinoff bei gewöhnlicher Temperatur 8.5 Proc. trockenes Ammoniak. Versetzt man die so erhaltene Flüssigkeit nach drei bis vier Wochen mit einer zur Bildung des sauren Salzes hinreichenden Menge zerriebener Oxalsäure und so viel Wasser, als Aceton angewandt war, so bildet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag, der mittelst kochenden Alkohols (95°) sich sehr leicht in unlösliches oxals. Ammoniak und ein lösliches Salz der Base $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ (Diacetonhydramin; Diacetonamin nach Heintz (7)) trennen läßt. Aus 100 g Aceton erhält man 40 bis 50 g desselben. Dampft man

(1) Jahresber. f. 1861, 869. — (2) Ann. Chem. **174**, 188; Berl. Acad. Ber. 1874, 285; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1518. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1884. — (4) Bull. soc. chim. [2] **21**, 293; Compt. rend. **79**, 905; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 485 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1873, 686. — (6) Jahresber. f. 1853, 399. — (7) Wir folgen im Nachstehenden den Bezeichnungen von Heintz, Dessen Untersuchung früher erschien.

die Mutterlauge ab und kocht den Rückstand mit dem Alkohol aus, welcher schon bei der Trennung des ersten Niederschlags gedient hatte, so erhält man zunächst noch etwa 10 Proc. desselben Salzes, dann ein Gemisch von Salzen, aus welchem sich durch Ueberführung in die Platindoppelsalze das Salz der Base $C_9H_{17}NO$ (Triacetonhydramin; Triacetonamin nach Heintz) abscheiden läßt. Die Mutterlauge stellt nach Entfernung des Alkohols eine dunkelbraune theerartige Masse dar, welche beim Destilliren mit Kalilauge die Base $C_9H_{15}N$ giebt₂ (Triacetonamin; Dehydrotriacetonamin nach Heintz (1)). Ganz dieselben Producte entstehen vermittelst wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Ammoniaks; der Verlauf der Reaction in der Wärme wurde nicht näher verfolgt. Nach Heintz entsteht durch längere Einwirkung von (öfters erneuertem) trockenem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, und gleichfalls beim Destilliren eines Gemisches von wässerigem Ammoniak und Aceton nur Diacetonamin; bei mehrstündigem Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Aceton in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade wesentlich Triacetonamin, daneben Diacetonamin und Dehydrotriacetonamin. Zur Darstellung von *Triacetonamin* wird die wie vorstehend erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, das Aceton abdestillirt und der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit nicht zu viel absolutem Alkohol ausgezogen. Man versetzt die Lösung mit wenig krystallisirtem Platinchlorid, bis sie intensiv gelb gefärbt ist, filtrirt den Niederschlag, der neben Platinsalmiak eine kleine Menge des Platinsalzes des Dehydrotriacetonamins enthält, ab

(1) Anfangs (in den Berl. Acad. Ber.) von Heintz Acetonin genannt und später abgeändert, weil die Existenz eines *Acetonins* $C_9H_{15}N_2$ von Mulder (Jahresber. f. 1867, 396) bestätigt ist. Nach der Ansicht von Heintz ist jedoch das Acetonin Mulder's verschieden von dem Städeler's, denn jenes ist eine zweisäurige, dieses eine einsäurige Basis. Auch ist das von Mulder aus Aceton und Ammoniak vermeintlich erhaltene Acetonin wahrscheinlich nicht identisch mit dem aus dem sulfokohlens. Salz erhaltenen, sondern ein Gemisch von viel saurem oxals. Triacetonamin mit wenig des analogen Salzes des Dehydrotriacetonamins.

und versetzt das Filtrat mit überschüssigem Platinchlorid und Aether. Der dadurch entstehende, anfangs syrupartige, später erstarrende Niederschlag wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei das Platinsalz des Triacetonamins zuerst rein in prachtvollen langen Nadeln, später gemengt mit dickeren ausgezeichnet entwickelten Krystallen des Diacetonaminplatinsalzes anschießt. Durch Zersetzung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das salzsaure Salz des Triacetonamins und durch Zusatz von Alkali zu dessen Lösung die freie Base, welche beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht und beim Verdunsten des über Kali entwässerten Aethers in festem Zustande zurückbleibt. Das *Triacetonamin* $C_9H_{17}NO$ bildet grofse, farblose, quadratische Tafeln oder lange Nadeln von schwach ammoniakalischem, an Campher erinnerndem Geruch und dem Schmelzp. 39.6° . Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Es kann unter 100° theilweise unzersetzt verflüchtigt werden, in höherer Temperatur zersetzt es sich. *Salzs. Triacetonamin* $C_9H_{17}NO, HCl$ bleibt beim Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade als farbloser Syrup zurück, der beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in heissem, aus dem es in kleinen Nadeln krystallisirt. Größere Krystalle erhält man durch Zusatz von Aether zur 35° warmen alkoholischen Lösung und langsames Erkaltenlassen. *Triacetonammoniumplatinchlorid* $(C_9H_{17}NO, HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ (auch von Sokoloff und Latschinoff beschrieben) bildet lange, dunkelgoldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, wenig selbst in kochendem Alkohol (reichlich dagegen bei Zusatz von etwas Salzsäure), nicht in Aether (1). Aus der durch Salzsäure bewirkten Lösung in heissem Alkohol scheiden sich größere schiefe rhombische Prismen eines wasserfreien gelben Salzes aus. *Triacetonammoniumplatinchlorür*

(1) Mit dieser Beschreibung stimmt die, welche Städeler für die Platinverbindung Seines Acetonins gegeben hat, vollkommen überein.

Aceton gegen Ammoniak.

$\text{NO}, \text{HCl}, \text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus dem vorigen Salz längere Berührung mit der ätherischen Mutterlauge oder längeren Stehen seiner alkoholisch-salzsäuren Lösung an oder auch (1) bei anhaltendem Kochen seiner wässerigen. Das Salz bildet dunkelrothe bis braunschwarze Nadeln, auch große, fast schwarze, schief rhombische Prismen. In kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als das Chloridsalz, unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Was aus dem Theil des Diamins wird, welcher die Reduction des Platinchlorids hervor bedingt, konnte Heintz noch nicht ausmitteln. — Diamin. Die Entstehung dieser Base neben der vorhergehenden und ihre Trennung von letzterer wurde schon oben erwähnt. Nach Heintz stellt man sie am besten dar, indem man einen Strom von trockenem Ammoniak auf in schwachem befindliches Aceton leitet, die Dämpfe durch einen verdünnten Dampf auf 100° erhitzten Kühler gehen lässt und dann destillirt. Aus dem Destillat fällt man durch Neutralisation mit dünner (1 Vol. : 1 Vol. Wasser) Schwefelsäure schwefels. Ammoniak, filtrirt, verdunstet möglichst zur Trockne und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol, der schon zum Auswaschen des schwefels. Ammoniaks gedient hatte, aus. Beim Abdestilliren scheidet sich das schwefels. Diacetonamin krystallinisch ab (aus 5000 g Aceton wurden 300 g desselben erhalten) und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge enthält ein sehr leicht lösliches, durch Aether fällbares Sulfat. Aus dem Sulfat erhält man die freie Base auf ähnliche Weise wie das Triacetonamin, jedoch muß wegen ihrer Leichtflüchtigkeit die Verdunstung des Aethers im Wasserstoffstrom bei vermindertem Druck, zuletzt unter Erwärmen auf 30° (schon bei 50° tritt merkliche Oxydation ein) geschehen. Das *Diacetonamin* $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ ist eine farblose Flüssigkeit mit einem eigenthümlichen, ammoniakalischen Geruch und stark

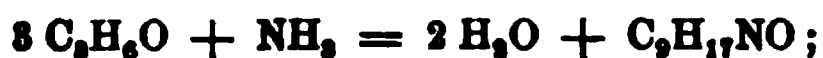
alkalischer Reaction. Es ist leichter als Wasser und mischt sich damit nicht in allen Verhältnissen. Die kalt bereitete wässrige Lösung trübt sich in der Wärme. Mit Alkohol und Aether ist es mischbar. Das Diacetonamin oxydirt sich sehr leicht unter Gelb- bis Braunfärbung, besonders bei dem Versuch es zu destilliren, selbst wenn das Erwärmen auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum und in einer Wasserstoffatmosphäre geschieht. Aber selbst bei directer Destillation, die erst oberhalb 100° eintritt, geht ein Theil unzersetzt über, wie durch Darstellung von Salzen bewiesen wurde. Die Zersetzungsproducte des Diacetonamins sind Ammoniak und wahrscheinlich *Mesityloxyd* (1). Das *schwefels. Salz* $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}, \text{H}_2\text{SO}_4$ krystallisirt aus Alkohol und aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, nach Heintz in farblosen mikroskopischen Nadeln, beim Verdunsten der kalten alkoholischen Lösung nach Sokoloff und Latschinoff in monoklinen Krystallen. Verändert sich bei 100° nicht. Das *salzs. Salz* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}, \text{HCl}$ verhält sich in Hinsicht der Löslichkeit und der Art des Krystallisirens wie das entsprechende Triacetonaminsalz. Nach Sokoloff und Latschinoff bilden sich beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung ziemlich große, gut ausgebildete, rhombische Prismen. *Diacetonammoniumplatinchlorid* $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist (nach S. und L. auch aus verdünntem Alkohol) mit 2 Mol. H_2O in schönen orangegelben klinorhombischen Prismen, die über Schwefelsäure ihr Krystallwasser erst im Vacuum (nach S. und L. auch bei gewöhnlichem Druck) verlieren. Hahn fand an denselben die Combination : ∞P , 0P , $\text{P}\infty$, $-\text{P}$ und mitunter ein noch steileres

(1) Die Vermuthung von Sokoloff und Latschinoff, daß Heintz an Stelle des Diacetonamins, welches sich im Augenblicke des Freiwerdens sofort fast vollständig in Ammoniak und Mesityloxyd zersetze, aber sich daraus auch wieder leicht rückbilde, Mesityloxyd analysirt habe, widerlegt Heintz (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1518) durch Hinweis auf den gefundenen Stickstoffgehalt von 11.8 Proc.

Aceton gegen Ammoniak.

äckenpaar (x). Einige gemessene Winkel : $\infty P : 0^\circ$, $P\infty : P\infty = 114^\circ 40'$, $-P : -P = 117^\circ 30'$. Vollspaltbarkeit nach $\infty P\infty$. In siedendem Alkohol löst es sich in ziemlicher Menge (viel leichter in salzsäure-einem Erkalten scheidet es sich — mitunter erst beim Schmelzen eines Krystalls — fast vollständig in kleinen Krystallen aus, die 1 Mol. Wasser enthalten, das sie erst verlieren. Auch das wasserfreie Salz kann aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die wässrige Lösung krystallisirt, wie Sokoloff und Latschinoff angeben, unter Erwärmen und Verschwinden des Ammoniaks — entsteht dabei nur wenig Platinsalmiak. *Diacetonplatinchlorür* $(C_6H_{11}NO, HCl)_2PtCl_2$ wird nach Heintz dem man eine Lösung des vorigen Salzes in salzsaurem Alkohol genügend lange im Sonnenlichte stehen lässt, Zusatz von Aether scheidet sich dann nur noch ein Niederschlag ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelöst wird. Es bildet rothe bis rothbraune Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem, leicht in Wasser. Sokoloff und Latschinoff beschreiben noch folgende Salze : *Saures oxalsaures Salz* $C_6H_{11}O_4 + H_2O$. Grösse (bis 150 mm lange) monoklin, sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Verliert sein Wasser im Vacuum, beginnt bei 100° langsam zu zersetzen. *Neutrales oxalsaures Salz* $C_6H_{11}O_4$; löst sich in kochendem Alkohol schwerer als in kaltem, in kaltem fast nicht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, selbst in kaltem, woraus es im Vacuum in dünnen Tafeln krystallisirt. Verändert sich bei 100° nicht. *Salz* $C_6H_{11}NO, C_6H_5(NO_2)_2O + H_2O$ scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung in langen gelben goldgelben Nadeln aus. Verliert bei 100° nur Wasser, zersetzt sich aber langsam beim Kochen. — Bei Einwirkung von salpetrigs. Kali geben die Diacetonamine nach Sokoloff und Latschinoff

Mesityloxyd. — *Dehydrotriacetonamin*. Die Darstellung dieser sauerstofffreien Base nach Sokoloff und Latschinoff ist schon oben erwähnt. Heintz entzieht das *Platindoppelsalz* (S. 524) dem beigemischten Platinsalmiak durch Auskochen mit Wasser. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum scheidet es sich neben Octaëdern von Platinsalmiak aus und wird durch Auskochen davon getrennt. Es bildet schiefe rhombische Prismen (von rothbrauner Farbe, Sokoloff und Latschinoff), die der Formel $(C_8H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$ entsprechen und sich sehr schwer in kaltem, merklich leichter in heißem Wasser lösen. — Die Bildung der besprochenen drei Basen findet nach Heintz ihren Ausdruck in den Gleichungen :



In Betreff der Vorstellungen von Heintz über ihre Constitution verweisen wir auf die Abhandlung.

Zur weiteren Prüfung Seiner (1) Ansicht, das *Pinakolin* sei *Methylpseudobutylaceton* mit *tertiärem Butyl* $C(CH_3)_3 \cdot CO \cdot CH_3$, hat A. Butlerow (2) die Synthese dieses Ketons durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Trimethylacetylchlorid (3) unternommen. Das erhaltene Product erwies sich in der That als identisch mit Pinakolin. Beide besitzen genau denselben pfeffermünzartigen Geruch, sieden nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid bei 105·5 bis 106·5° (Quecksilbersäule ganz im Dampf) und verbinden sich nicht mit saurem schweflgs. Natron. Ferner wurde gefunden für :

	Synthetisches Pinakolin	Pinakolin aus Aceton
Spec. Gew. bei 0°	0·880	0·828
„ „ „ 50° „	0·791	0·787
Ausdehnung für 1°		
zwischen 0 und 50°	0·00122	0·00117.

(1) Jahresber. f. 1873, 482. — (2) Ann. Chem. 174, 125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 729. — (3) Siehe diesen Bericht : Säuren der Fettreihe.

Bei der Oxydation gaben beide, entsprechend der Regel von Popoff (1), Trimethylessigsäure. Die Constitution des Pinakons bleibt noch zu ermitteln; bis auf Weiteres giebt Butlerow der

Formel $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \end{array}$ den Vorzug vor $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2 \end{array}$.

Nach L. Claisen (2) wird krystallisirbares *Phoron* (3) durch verdünnte Salpetersäure in Essigsäure und Oxalsäure übergeführt. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff absorbiert lebhaft Brom und es entsteht ein *Tetrabromid* $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OBr}_4$, das gut krystallisirt, sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löst und bei 86 bis 88° schmilzt. Bei Behandlung des Phorons mit Natriumamalgam entstehen nur harzartige Körper, aber bei Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zink und Schwefelsäure erhält man eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$, die in kurzen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt, gut sublimirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 108° schmilzt. Auch das erwähnte Tetrabromid liefert bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$. Das Verhalten des Phorons weist darauf hin, daß die Kohlenstoffatome desselben eine offene Kette mit zwei doppelten Bindungen bilden. — Sowohl Phoron als *Mesityloxyd* werden durch concentrirte Schwefelsäure größtentheils zu *Mesitylen* umgewandelt (4). Nach Claisen geht bei der Bildung von Mesitylen ein Zerfallen der Condensationsproducte in Aceton, resp. Derivate desselben vorher. Er findet eine Stütze dieser Ansicht darin, daß bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit Wasser und geringen Mengen Schwefelsäure fast die ganze Menge desselben in Aceton übergeht und daß Phoron unter gleichen Bedingungen zunächst in gleiche Moleküle Mesityloxyd und Aceton, bei weiterem Kochen vollständig in drei Mol. Aceton gespalten wird. Danach erscheint die Ansicht, als seien Mesityloxyd und Phoron Zwischenproducte der Mesitylenbildung, unstatthaft.

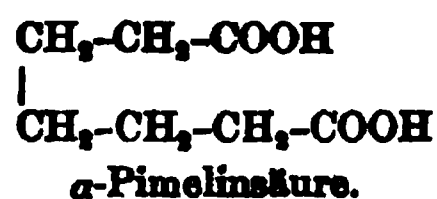
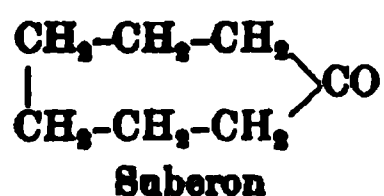
(1) Jahresber. f. 1871, 525. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1168. — (3) Jahresber. f. 1866, 310. — (4) Jahresber. f. 1867, 708.

Das schon von A. P o p o f f (1) gelegentlich Seiner Oxydationsversuche dargestellte *Diisopropylketon* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ist von R. M ü n c h (2) genauer untersucht worden. Durch trockene Destillation von isobutters. Kalk erhalten und durch wiederholte Fractionirung gereinigt bildet dasselbe eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem, ätherischem, campherähnlichem Geruch, fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Siedep. 124 bis 126°; spec. Gew. bei 17° 0·8254. Giebt mit sauren schweflgs. Alkalien keine Verbindung, reducirt aber ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation entsteht Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure, bei der Reduction ein secundärer Heptylalkohol (3) neben hochsiedenden öligen Producten (Pinakon?). M ü n c h stellte ferner *Methylisopropylketon* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ durch trockene Destillation gleicher Mol. von isobutters. und essigs. Kalk dar. Farblose, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 93 bis 94 und dem spec. Gew. 0·811 bei 15°. Der von Frankland und Duppa (4) durch Kochen von dimethylacetonkohlen. Aethyl mit Kalihydrat erhaltene Körper ist mit demselben identisch. Giebt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung, verändert dagegen ammoniakalische Silberlösung nicht. Oxydirende Agentien führen es in Essigsäure und Kohlensäure, nascirender Wasserstoff in einen secundären Amylalkohol (3) über; auch hier entstehen hochsiedende Nebenproducte.

Die bisher zweifelhafte Natur des *Suberons* ist durch eine Untersuchung von C. Schorlemmer und R. S. Dale (5) aufgeklärt worden. Das Rohproduct der Destillation von Korksäure mit Kalk liefert beim Fractioniren zuerst eine geringe Menge Hexan und dann ein Destillat, aus welchem sich mit

(1) Jahresber. f. 1873, 495. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1870. — (3) Dieser Bericht S. 356. — (4) Jahresber. f. 1865, 308. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 306; Chem. Soc. J. [2] 12, 985.

Leichtigkeit reines Suberon durch fractionirte Destillation ab-scheiden läßt, während eine theerartige Masse zurückbleibt. Das Suberon ist eine farblose, durchdringend wie Pfeffermünze rie-chende Flüssigkeit von der Molekularformel $C_7H_{12}O$. Es siedet bei 179 bis 181° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Durch starke Salpetersäure wird es zu α -Pimelinsäure (1) oxydirt. Sieht man die Korksäure als eine normale Verbindung an, so lassen sich das Suberon und die aus ihm entstehende Pimelin-säure durch die Formeln ausdrücken :



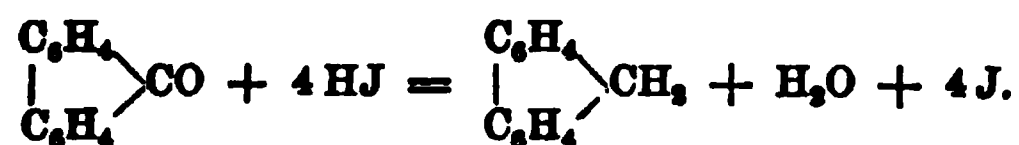
Im Anschluß an frühere (2) Versuche über die Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe durch *Jodwasserstoffsäure* und *amorphen Phosphor* hat C. Gräbe (3) das Verhalten einiger *Ketone* gegen diese Reagentien untersucht. Vom Phosphor wurde nur ein wenig mehr angewendet, als nöthig ist, um die Ausscheidung von freiem Jod zu verhindern, wenn man dabei annimmt, daß der Phosphor in phosphorige Säure übergeht. *Benzophenon* (10 g) wird durch 6stündiges Erhitzen mit Jod-wasserstoffsäure vom Siedep. 127° (10 bis 13 g) und amorphem Phosphor (2 bis 2.2 g) bei 130 bis 140° fast vollständig, bei 150° vollständig in *Diphenylmethan* (erhalten 8.5 g) verwandelt nach der Gleichung :



Es hat keinen Einfluß, wenn die Temperatur bis 200° steigt. Der schon beim Erkalten der Röhren erstarrende Kohlenwasser-stoff wird durch Waschen mit Wasser von der Jodwasserstoff-säure und durch Lösen in Aether von der geringen Menge ungelöst gebliebenen Phosphors befreit. Das so erhaltene *Di-phenylmethan* ist identisch mit dem aus Benzylchlorid entstehenden Benzylbenzol. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre

(1) Dieser Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Jahresber. f. 1872, 355, 370, 421. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1623.

liefert es wie dieses (1) *Diphenylenmethan* vom Schmelzp. 112 bis 113°. Anthracen wurde hierbei *nicht* beobachtet, was dafür spricht, daß dasselbe dort (1) hauptsächlich aus beigemischtem Benzyltoluol entstanden war (2). — *Diphenylenketon* (3) geht bei analoger Behandlung zum größten Theil in *Diphenylenmethan* über :



Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge ein in Aether und Alkohol unlöslicher Körper. — Wesentlich anders verhält sich *Acetophenon*. Bei 8- bis 10stündigem Erhitzen desselben (20 g) mit Jodwasserstoffsäure (10 bis 15 g) und Phosphor (1·8 g) auf 130 bis 150° bleibt ein Theil des Phosphors unangegriffen. Als Hauptproduct entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper, der durch Umkrystallisiren des bei 300 bis 340° übergehenden Antheils des — vorher von Jodwasserstoff und Phosphor getrennten — Reactionsproductes (4) aus Alkohol rein erhalten wird. Er bildet weiße Blättchen oder farblose Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet bei 340 bis 345° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heißem Alkohol, weniger in kaltem. Formel und Entstehung ergeben sich aus der Gleichung :



Es steht also zum Acetophenon in derselben Beziehung wie das Pinakolin zum Aceton; doch ist es wahrscheinlicher, daß ihm statt einer der des Pinakolins analogen Structur die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zukommt, wonach Er durch Reduction eines vorübergehend gebildeten Condensationsproductes $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ entstanden zu denken wäre. Bei weiterer

(1) Dieser Bericht S. 418. — (2) van Dorp, Jahresber. f. 1872, 425; vgl. diesen Bericht S. 422. — (3) Jahresber. f. 1872, 481. — (4) Welches beim Erkalten oder auch erst beim Oeffnen der Röhre krystallinisch erstarrt.

Reduction geht er nämlich in einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über, welcher von dem von Berthelot, Radziszewsky und Engler und Bethge (1) untersuchten Diphenyldimethyläthan $C_6H_5-CH-CH_3$

$C_6H_5-\overset{|}{CH}-CH_3$ verschieden ist. Derselbe entsteht auch direct

durch Erhitzen von Acetophenon (10 g) mit Jodwasserstoffsäure (10 bis 12 g) und Phosphor (2.5 g) auf 160 bis 180° (2); er siedet bei etwa 300° und wird in einer Kältemischung nicht fest. — Aus *Dibenzylketon* wird durch Erhitzen auf 180° ein dickflüssiges Product erhalten, das nur zum kleineren Theile (etwa $\frac{1}{3}$) aus einem Kohlenwasserstoff, zum größeren aus einer phosphorhaltigen Säure besteht. Auf Zusatz von Natron erstarrt meist die ganze Masse zu einem Krystallbrei, dem durch Aether der Kohlenwasserstoff entzogen wird. Derselbe siedet größtentheils zwischen 290 und 300° und bleibt in einer Kältemischung flüssig. Er besitzt die Formel $C_{15}H_{16}$ und ist als *Dibenzylmethan* $CH_2(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ aufzufassen. Die Säure ist zweibasisch und besitzt die Formel $C_{15}H_{17}PO_3$, nach welcher sie zum Dibenzylmethan in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie die Phosphenylsäure von Michälis (3) zum Benzol; aber durch Erhitzen mit Natronkalk wurde fast nur Toluol erhalten. Die Säure ist in heißem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in großen dicken Nadeln und schmilzt bei 142°. Durch Jodwasserstoffsäure allein oder durch Erhitzen mit Zinkstaub konnte aus Dibenzylketon kein Dibenzylmethan erhalten werden.

Gegenüber einer Behauptung von Ph. Barbier (4), Welcher durch Erhitzen von *Benzophenon mit Zinkstaub* einen flüssigen, bei 269 bis 270° siedenden, von Diphenylmethan verschiedenen Kohlenwasserstoff erhalten haben will, der beim Erhitzen auf 500° auch nicht (wie nach Barbier's Versuchen das Diphenyl-

(1) Dieser Bericht S. 435. — (2) Die im Original angeführte Bildungsgleichung enthält einige leicht ersichtliche Druckfehler. — (3) Jahresber. f. 1873, 827. — (4) Compt. rend. 78, 810; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1548.

methan) Anthracen, sondern etwas Toluol neben einem schmierigen Kohlenwasserstoff liefere, hebt W. Städel (1) hervor (2), daß das Hauptproduct jener Reaction (90 Proc. der ganzen Ausbeute) aus *Diphenylmethan* besteht, welches mit dem Zincke'schen (3) nach Schmelzpunkt (26°), Siedepunkt (263°) und sonstigen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Beide geben eine *Diphenylmethandisulfosäure*, deren Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kalihydrat einen aus Wasser, wie aus Alkohol und Aether prachtvoll krystallisirenden Körper $[(C_6H_4OH)_2CH_2]$ liefert.

Nach der ausführlicheren Mittheilung von Th. D. Barry (4) über das *Propiophenon* (5) siedet dasselbe bei 210° und hat bei 22.5 das spec. Gew. 1.01 . Der daraus erhaltene *secundäre Propylbenzolalkohol* siedet bei 212° und hat bei 15° das spec. Gew. 0.99 . Das krystallisirte *Nitropropiophenon* ist in Aether, Alkohol und Benzol nur schwer, in Wasser kaum löslich; es schmilzt bei 100° und erstarrt bei 95° .

H. Plascuda und Th. Zincke (6) haben die *Nitroderivate des festen Tolylyphenylketons* untersucht. Das bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf festes Tolylyphenylketon (7) entstehende *Mononitrotolylyphenylketon* (*Nitromethylbenzophenon*) $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ ist identisch mit dem von Milne (8) beschriebenen Nitrotolylyphenylketon. Es krystallisirt aus heißem Alkohol in breiten glänzenden Blättern oder auch in compacteren Nadeln. Es schmilzt bei 126 bis 127° und sublimirt leicht in glänzenden Blättchen. In heißer Essigsäure, in Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Bei Oxydation desselben durch Kochen der Lösung in Eisessig mit Chromsäure entsteht Benzoësäure und Nitrobenzoësäure, welche gegen 140° schmilzt und deren Baryumsalz mit 4 Mol. H_2O krystallisirt. Dabei wird der größte Theil des Mononitroketons verbrannt und gelang es nicht, das erste

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1480. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 493. — (3) Jahresber. f. 1871, 435. — (4) Inaugural-Dissertation, Halle 1874. — (5) Jahresber. f. 1873, 492. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 982. — (7) Jahresber. f. 1873, 375 u. 483. — (8) Jahresber. f. 1872, 375.

Oxydationsproduct, Mononitrobenzoylbenzoësäure, zu erhalten. — Das *Dinitrotolylphenylketon* $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ entsteht bei Oxydation des von Milne beschriebenen Dinitrobenzyltoluols durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. oder durch Erhitzen der Lösung in Eisessig mit Chromsäure. Es krystallisirt aus Essigsäure in dicken gelblichen Nadeln, aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen, schmilzt bei 126 bis 127°, zersetzt sich in höherer Temperatur ohne zu sublimiren und löst sich ziemlich leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether. Es liefert bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ vom Schmelzp. 211 bis 212° (1). — Das *Trinitrotolylphenylketon* $C_{14}H_9(NO_2)_3O$, welches man durch Eintragen von festem Tolylphenylketon oder dessen Mono- und Dinitrosubstitutionsproductes in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält, krystallisirt aus Essigsäure oder Alkohol in kleinen gelblichen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 165° und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne zu sublimiren. — Die *Derivate des β -Tolylphenylketons* (und der β -Benzoylbenzoësäure) sind unkrySTALLISIRbare Harze.

A. Behr und W. A. van Dorp (2) untersuchten das Verhalten der beiden *Tolylphenylketone* (3) *gegen Oxydationsmittel*. Das *flüssige Keton*, das nicht ganz frei von der festen Modification erhalten werden konnte, lieferte bei Behandlung mit chroms. Kalium und Schwefelsäure neben Parabenzoylbenzoësäure die β -Benzoylbenzoësäure (4). Die Menge der letzteren Säure war verhältnißmäfsig gering, wohl in Folge ihrer leichten Zerstörbarkeit. Oxydirt man flüssiges Tolylphenylketon mit Braunstein und Schwefelsäure, zieht das gebildete Oxydationsproduct mit Benzol aus und behandelt nach dem Verdampfen des letzteren das Product mit Kalilauge, so bleibt in nicht unerheblicher Menge (4 Proc.) *Anthrachinon* zurück.

(1) Dieser Bericht : Säuren, aromatische. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 16. — (3) Jahresber. f. 1871, 536; f. 1872, 466; f. 1873, 374, 483 u. 486. — (4) Jahresber. f. 1873, 689.

Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure war nahezu reine Parabenzoylbenzoësäure; β Benzoylbenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das feste *Tolylphenylketon* liefert bei Oxydation mit Chromsäuregemisch Parabenzoylbenzoësäure, bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Parabenzoylbenzoësäure und in geringer Menge eine viel höher schmelzende Säure, aber keine Spur von Anthrachinon.

Campher.

Ueber den bisher wenig bekannten *Ngai-Campher* liegen mehrere Mittheilungen vor. Nach D. Hanbury (1), Welcher sich eine Quantität desselben, sowie einen Zweig der zugehörigen Pflanze verschaffte, stammt der in China namentlich bei der Verfertigung der chinesischen Tusche benutzte Ngai-Campher von *Blumea balsamifera* DC. (Familie Compositae) und möglicherweise noch von anderen Pflanzen. Den Campher erhielt Er theils in Form unreiner, weißlicher, krystallinischer Körner, theils in vollkommen farblosen, durchsichtigen, dicken Tafeln von etwa 1 qcm Gröfse. Die Elementaranalyse der letzteren ergab S. Plowman (2) die Formel $C_{10}H_{18}O$, nach welcher der Ngai-Campher mit dem Borneol (*Dryobalanops*-Campher) isomer ist. Er ist härter, spröder und weniger flüchtig als der gemeine Campher. Bei der Vergleichung mit den beiden anderen Campherarten fand Plowman

	die Dampfspannung im Vacuum bei 12°	das spec. Gew.	den Schmelzp.
des gemeinen Camphers	4.5 mm (3)	0.995	177°
des Borneo-Camphers	2.0	1.011	206°
des Ngai-Camphers	2.8	1.02	204°.

(1) N. Rep. Pharm. 22, 321 aus Pharm. J. Trans. [3] 4, 709; Arch. Pharm. [3] 5, 285. — (2) N. Rep. Pharm. 22, 323 aus Pharm. J. Trans. [3] 4, 710; Arch. Pharm. [3] 5, 287. — (3) Nach Gmelin's Handbuch 3, 817 bei 15.5° nur 4 mm.

Durch feuchtes oder trockenes Salzsäuregas wird gemeiner Campher sogleich verflüssigt, Ngai-Campher nur langsam, Borneo-Campher fast gar nicht angegriffen. Weitere Eigenschaften, insbesondere die optischen, hat F. A. Flückiger (1) an demselben Material ermittelt. Die Krystalle des Ngai-Camphers zeigen unter dem Polarisationsmikroskop keine Farben, gehören also, wie nach Descloizeaux (2) der Borneo-Campher, dem regulären System an, während gemeiner Campher hexagonal krystallisirt. In festem Zustande zeigt der Ngai-Campher so wenig wie die anderen Arten Circularpolarisation, in Lösungen wirkt er dagegen linksdrehend und zwar genau so stark wie der Borneo-Campher rechts (3), so daß er hierin mit dem Campher aus Krappfuselöl von Jeanjean (4) übereinstimmt. Durch Kochen mit Salpetersäure geht er wie der letztere in einen nicht mehr regulär krystallisirenden, linksdrehenden Campher über, welcher im Geruch, und nach Plowman auch im Verhalten gegen Salzsäuregas mit gemeinem Campher übereinstimmt (5). Den Geruch des Ngai-Camphers findet Flückiger ähnlich dem des Borneols, Hanbury und Plowman dem des Laurineen-Camphers.

M. Gault (6) hat ein Verfahren zur Darstellung von *Monobromcampher* beschrieben, welches im Wesentlichen mit dem von Maisch (7) angegebenen übereinkommt und darauf basirt, daß nicht das ganze Product der Einwirkung von Brom auf Campher der Destillation unterworfen wird, sondern nur die öligen Mutterlaugen, aus denen sich kein Monobromcampher mehr ausscheidet. Gault operirt im Allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen als Maisch.

(1) N. Rep. Pharm. 22, 325; Pharm. J. Trans. [3] 4, 829. — (2) Jahresber. f. 1870, 188. — (3) Zur genaueren Berechnung von $[\alpha]$ reichen die Angaben von Flückiger nicht hin; Flückiger constatirte, daß gemeiner Campher in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst erheblich stärker dreht als in Alkohol oder Holzgeist gelöst. — (4) Jahresber. f. 1856, 625. — (5) Derselbe ist vielleicht identisch mit dem linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$, welchen Chautard (Jahresber. f. 1868, 555) im Oel von Chrysanthemum Parthenium aufgefunden hat. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 5, 321 aus L'Union Pharm. 15, 266. — (7) Jahresber. f. 1878, 499.

Er bewirkt die Zersetzung des Campherdibromids auf dem Wasserbade (Maisch bei 130°) und erhitzt die Mutterlaugen auf 200 bis 220°. Den rohen, noch bromwasserstoffhaltigen Bromcampher reinigt Er durch Kochen mit Wasser, wobei sich nur wenig Bromcampher verflüchtigt. Gault findet den Schmelzpunkt des Monobromcamphers bei 69 bis 70°. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen u. s. w. — Angeschlossen ist ein Bericht über die von Bourneville durch Versuche an Thieren ermittelte physiologische Wirkung und über die Form der therapeutischen Anwendung des Monobromcamphers.

J. Kachler (1) berichtet über eine neue, in den Mutterlaugen der bei der *Oxydation des Camphers* mit Salpetersäure entstehenden Camphersäure enthaltene Säure. Sie ist nach Ausfällung der Camphoronsäure als Barytsalz (2) in der von letzterem abfiltrirten Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Kupferacetat gefällt, nachdem die letzten Antheile der Camphersäure und Camphoronsäure, zuletzt durch Schütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether, entfernt, die Flüssigkeit dann mit Ammoniak neutralisirt und der größte Theil der Ammoniaksalze durch Concentriren beseitigt ist. Durch Zersetzung des Kupfersalzes, welches einen blaugrünen, gallertartigen, in Essigsäure löslichen Niederschlag bildet, der durch Kochen dichter wird, mit Schwefelwasserstoff wird die Säure in farblosen Nadeln und durch Umkrystallisiren derselben aus Wasser in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 164·5° erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate. Mit Ammoniak und Chlorbaryum giebt sie auch beim Kochen keine Fällung (Unterschied von Camphoronsäure); ebenso verhält sich Chlorcalcium. Essigs. Kupfer giebt nur beim Kochen oder Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag, essigs. Blei einen weissen, im Ueberschuß löslichen Niederschlag, salpeters. Silber nur in concentrirten Lösungen

(1) Deutsch, ch. Ges. Ber. 1874, 1728. — (2) Jahresber. f. 1871, 644.

eine weisse krystallinische, in heissem Wasser lösliche Fällung. Die Formel der Säure scheint $C_9H_{14}O_6$ zu sein.

Wird nach D. Tommasi (1) *Campher* mit *Benzylchlorid* und *Zinkstaub* erwärmt, so tritt unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction ein. Durch Destilliren, Entfernung der Salzsäure und des Wassers und nochmaliges Destilliren wird neben einer zähen, eine krystallinische Substanz einschliessenden Masse eine Flüssigkeit erhalten, die durch wiederholtes Fractioniren in sechs Antheile zerlegt werden kann, von den Siedepunkten 110 bis 112°, 151 bis 152°, 162 bis 164°, 176 bis 178°, 189 bis 190°, 203 bis 204°. Der erste derselben ist Toluol, der zweite ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{16}$, die drei letzten sauerstoffhaltige Körper von den Formeln $C_7H_{10}O$, $C_{10}H_{14}O$, $C_{16}H_{24}O$; die Fraction 162 bis 164° ist wahrscheinlich ein Gemisch.

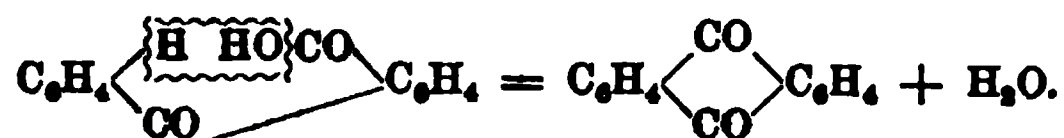
Chinone.

Nach A. W. Hofmann (2) lässt sich aus den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeröls eine farblose, kreosotartig riechende, bei 270° siedende Flüssigkeit isoliren, welche mit Alkalien sowie mit Ammoniak zu krystallinischen Salzen erstarrt und beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (chroms. Kali, Salpetersäure u. s. w.) *Cörolignon* (3) liefert. Dasselbe wurde durch die Analyse, welche zur Formel $C_{16}H_{16}O_6$ führte und Vergleichung mit dem Cörolignon aus Holzeisig identificirt. Neben demselben entsteht bei der Oxydation des erwähnten Oeles eine in grossen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother (während Cörolignon mit kornblumenblauer) Farbe löst.

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 400 u. 551; Chem. Soc. J. [2] 13, 312. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 78. — (3) Jahresber. f. 1873, 504.

Die Zincke-Fittig'sche *Anthrachinonformel* $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4$ hat durch mehrere Untersuchungen weitere Bestätigung erfahren. J. Piccard (1) hat durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Zinkstaub auf 220° Anthrachinon, wenngleich nur in geringer Menge erhalten. A. Behr und W. A. van Dorp (2) verwirklichten die Synthese des Anthrachinons durch Erhitzen von β -Benzoylbenzoësäure (3) mit dem doppelten Gewicht Phosphorsäureanhydrid :

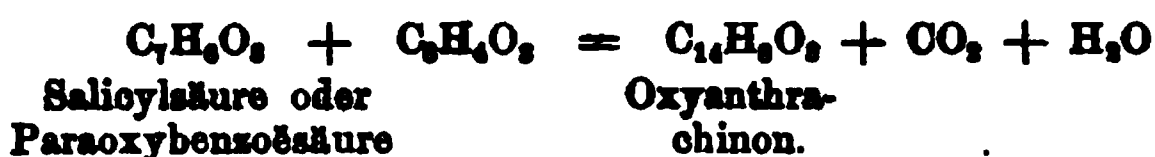


Die Mischung wird entweder unter Zusatz von Sand destillirt oder besser nach mehrstündigem Erhitzen im Oelbade auf 200° mit Benzol ausgezogen. α -(Para-)Benzoylbenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung kein Anthrachinon. Es ist dies vollkommen im Einklang damit, daß nur β -Benzyltoluol sowie β -Tolylphenylketon in Anthracen resp. Anthrachinon umgewandelt werden können (4). Geringe Mengen von Anthrachinon erhält man auch beim Destilliren von Benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid, indem wahrscheinlich vorübergehend Benzoylbenzoësäure entsteht (5).

Anthrachinonderivate sind ferner von A. Baeyer und H. Caro (6) synthetisch auf einem Wege erhalten, welcher tieferen Einblick in die Natur namentlich der *Oxyanthrachinone* gewährt. Sie fanden bei weiterer (7) Untersuchung der Einwirkung von höherer Temperatur, mit oder ohne wasserentziehendes Agens, auf Gemische von Phtalsäureanhydrid und Phenolen, daß letztere nach ihrem desbezüglichen Verhalten in zwei Klassen zu theilen sind : Resorcin und Pyrogallussäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1785. — (2) Dasselbst, 578. — (3) Jahresber. f. 1878, 639. — (4) Dieser Bericht S. 422. — (5) Behr und v. Dorp vermuthen, daß der von Barth (Jahresber. f. 1872, 584) beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhaltene, mit der Benzoylbenzoësäure isomere Körper $C_{14}H_{10}O_2$ durch eine ähnliche Condensation entsteht. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 968. — (7) Vgl. Grimm, Jahresber. f. 1878, 458.

geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleine, aber kein Anthrachinonderivat; Phenol, Hydrochinon und Brenzcatechin wirken erst nach Zusatz von Schwefelsäure auf Phtalsäure, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleine als Anthrachinone. 1. *Phtalsäure und Phenol*. Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit gelbroth, unter Bildung von Phenolphtalein, welches durch mehr Schwefelsäure ohne Aenderung der Farbe in Phenolphtaleinsulfosäure übergeht. Erhitzt man nun stärker, so macht die gelbrothe Farbe einer dunkelrothen, schliesslich braungelben Platz und auf Wasserzusatz scheiden sich jetzt Flocken von Monoxyanthrachinon ab. Für die Bildung des letzteren ist die vorgängige von Phenolphtalein unwesentlich, sie kann auch direct aus Phenol stattfinden. Ein gleiches Ergebniss wird erhalten bei Vertretung des Phenols durch Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure, Oxysulfobenzid, Anisol, Anissäure oder Salicylsäure (1) :



Das aus Phenol erhaltene Oxyanthrachinon besteht aus zwei isomeren Verbindungen, welche durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak von einander getrennt werden. Der darin lösliche Theil besteht aus dem *Oxyanthrachinon* von Gräbe und Liebermann (2), der unlösliche aus dem neuen *Erythroxyanthrachinon*. Letzteres wird zur Reinigung in heissem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt und der so erhaltene gelbe Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Unterschiede beider Oxyanthrachinone ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung :

(1) Oxybenzoësäure liefert nach Barth (Jahresber. f. 1878, 622) schon für sich allein Anthraflavon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. — (2) Jahresber. f. 1871, 545.

Erythroxyanthrachinon.

Dendritisch verwachsene gelbrothe Nadeln, in heißem Alkohol leichter löslich, als in kaltem.

Schmilzt bei 173 bis 180°, fängt schon bei 150° an in langen rothgelben Nadeln zu sublimiren. Beim schnellen Erhitzen im Reagenrohr verdichtet sich der Dampf in Oeltropfen.

In verdünntem Ammoniak beinahe unlöslich, in concentrirtem sehr wenig mit röthlicher Farbe.

Zersetzt kohlen. Baryt nicht. Giebt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelrothen, fast unlöslichen Lack, der durch Kohlensäure zersetzt wird.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt einen Streifen im Grün des Absorptionsspectrums (2).

Oxyanthrachinon.

Einzelne, rein schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen, in heißem Alkohol nicht viel leichter löslich, als in kaltem.

Schmilzt bei 268 bis 271° (1), sublimirt viel schwerer, in gelben Blättchen, auch beim schnellen Erhitzen im Reagenrohr.

In Ammoniak leicht mit rothgelber Farbe löslich.

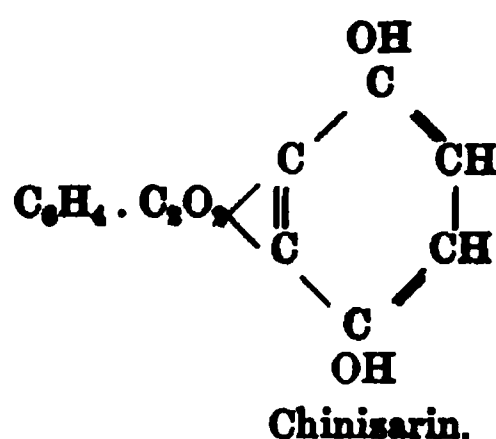
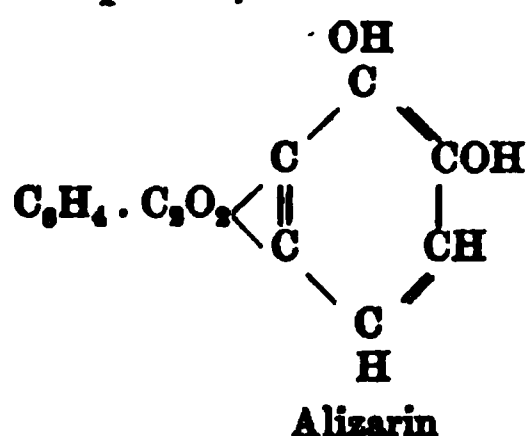
Zersetzt kohlen. Baryt. Löst sich in Baryt- und Kalkwasser leicht mit rothgelber Farbe.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt im Absorptionsspectrum keinen Streifen.

Beide lösen sich in verdünnter Kalilauge leicht mit rothgelber Farbe, in Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe. Mit Thonerde geben sie keine gefärbte Verbindung. Beide liefern beim Schmelzen mit Kali Alizarin, welches sonach die Stellung der Hydroxyle in beiden in sich vereinigt. 2. *Phtalsäure und Brenzcatechin.* Bei gelindem Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine schön rosenrothe Masse, deren Lösung in Wasser farblos ist und durch Kali prächtig blau wird (Phtalein). Bei höherer Temperatur (140°) bildet sich *Alizarin*. Es ist identisch mit dem bekannten und färbt Kattun ähnlich wie das künstliche „Alizarin für Roth“. Guajacol verhält sich ähnlich wie Brenzcatechin, Protocatechusäure giebt nur Spuren von Alizarin. 3. *Phtalsäure und Hydrochinon.*

(1) Boettger und Petersen geben den Schmelzp. 202° an (Jahresber. f. 1872, 665). — (2) In Betreff der genaueren Beschreibung der Absorptionsspectren durch Kundt verweisen wir auf die Abhandlung.

Außer dem Hydrochinon liefern auch alle Substanzen *Chinizarin*, welche mit Schwefelsäure Hydrochinon oder dessen Sulfo- säuren geben, wie Chinasäure und thiochrons. Kali. Chinizarin färbt Thonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern nur schwierig und mit ganz anderen Nüancen. — Die benachbarte Stellung des Kohlenstoffpaares C_2O_2 in dem einen Benzolkern des Anthrachinons ergibt sich unmittelbar aus der Bildung von Derivaten des letzteren aus Phtalsäure. Daß C_2O_2 in dem anderen Kerne nicht die Parastellung einnehmen kann, folgt aus der Verschiedenheit der beiden Monoxyanthrachinone; dagegen fehlt die Entscheidung zwischen den Stellungen 1, 2 oder 1, 3. Unter Annahme der ersteren ergeben sich aus den oben mit- getheilten Thatsachen folgende Formeln für das Alizarin und Chinizarin (wenn 1, 2 dem Brenzcatechin und 1, 4 dem Hydro- chinon entspricht) :



Nach E. Schmidt (1) liegt der Schmelzpunkt des *Phenanthrenchinons* (2) bei 200° .

E. Ostermayer (3) erhielt bei der Darstellung des *Dibromphenanthrenchinons* (4) auch bei Anwendung berechneter Mengen von Brom stets geringere Mengen der Tribromverbin- dung, welche von dem Dibromphenanthrenchinon nur schwer, am leichtesten noch durch Chloroform, getrennt werden kann. Das Dibromphenanthrenchinon schmilzt bei 233° und liefert bei Oxydation mit Chromsäuregemisch Dibromdiphensäure (5). Beide Bromverbindungen sind in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 255. — (2) Jahresber. f. 1872, 429. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1090. — (4) Jahresber. f. 1873, 514. — (5) Dieser Bericht: Säuren, aromatische.

Veranlaßt durch eine Angabe von E. Schmidt (1) über den beim Erhitzen von *Chrysochinon* mit *Natronkalk* entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, hat C. Gräbe (2) Näheres (3) über denselben mitgetheilt. Selbst bei Anwendung von farblosem Chrysen (Schmelzp. 248 bis 250°) und Reinigung des daraus dargestellten Chinons durch Ueberführung in Chrysohydrochinon oder die Verbindung mit schweflign. Natron ist der daraus entstehende Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ mit einem höher (bei 200 bis 204°) schmelzenden, von Chrysen verschiedenen Kohlenwasserstoff verunreinigt, von welchem er schwer zu trennen ist. Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ schmilzt bei 104 bis 105°, löst sich leicht in siedendem, weniger doch reichlich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Formel wurde durch die Dampfdichte bestätigt, so daß die Zersetzung des Chrysochinons wie die des Phenanthrenchinons (3) nach der Gleichung :



verläuft. Im Anschluß hieran beschreibt Gräbe einige weitere Eigenschaften des Chrysochinons, aus welchen hervorgeht, daß dasselbe mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon in eine Klasse von Verbindungen gehört, während das Anthrachinon wahrscheinlich als Doppelketon zu betrachten ist. Trockenes Chrysochinon löst sich nur schwierig in einer Lösung von *saurem schweflign. Natron*, leicht jedoch, wenn man es vorher mit Alkohol übergießt. Die entstehende Verbindung, welche sich aus der concentrirten Lösung in Krystallen abscheidet und wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{10}(OH)O \cdot SO_3Na$ besitzt, ist unter der Flüssigkeit beständig, zersetzt sich aber beim Auswaschen mit Wasser unter Abscheidung von Chrysochinon. Letzteres entsteht auch in Form mikroskopischer gelbrother Nadeln bei der Behandlung mit Säuren. Dieses Verhalten ist sehr geeignet zur Trennung von Chrysochinon und Chrysen.

(1) In der S. 488 besprochenen Abhandl., J. pr. Chem. [2] 9, 284 bis 286. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 782. — (3) Jahresber. f. 1878, 502.

chinon wird von Alkalidisulfiten nicht gelöst (1). Wie Anthrachinon (2) wird auch Chrysochinon durch wässrige *Säure* bei 100°, durch alkoholische schon in der Kälte Chrysohydrochinon übergeführt. Anthrachinon wird davon bei 200° nicht verändert. Durch Einwirkung von *Ammoniak* auf Chrysochinon bei 180° entstehen stickstoffhaltige Körper. Es verhält sich *Phenanthrachinon*, aus welchem bisher keinen Verbindungen $C_{14}H_{11}N_2O_2$ [= $C_{14}H_7(OH)_3NH_2$?] und N_2 erhalten wurden.

Säuren der Fettreihe.

Antonow (3) schlägt vor, zur Darstellung der *Chloride fester Säuren* Phosphoroxychlorid auf die Säuren einzuwirken. Er hat auf diese Weise *Acetylchlorid* und *Propionylchlorid* erhalten.

Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli (4) theilen aus ihrer angefangenen Untersuchung über die *Wirkung verschiedener Oxydationsmittel* auf kohlenstoffhaltige Verbindungen mit, dass *Formalbuttersäure*, wie schon Dessaignes (5) angegeben, durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure, *Normalcapronsäure* zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt wird. In beiden Fällen wird keine Spur von Oxalsäure gebildet. Die Oxydation dieser Säuren muß, wenn man die Bildung der Bernsteinsäure vermeiden will, unter ganz besonderen Bedingungen vorgenommen werden, weil Bernsteinsäure selbst, wie auch Oxal- und Essigsäure verhältnismäßig leicht schon durch verdünnte Salpetersäure ohne faßbare Zwischenproducte in Kohlensäure und Wasser übergeführt wird. Essigsäure wird selbst bei hoher Temperatur durch Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen.

Auch *Pyrenchinon* verbindet sich mit sauren schwefligen Salzen. — Jahresber. f. 1873, 514. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.). — Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 696. — (5) Jahresber. f. 1850, 377; vgl. Jahresber. f. 1867, 461.

der Kenntnisse über die *Oxydation* der
 n N. Ley und A. Popoff(1) die *Pseu-*
Oxydation unterworfen. Sie erhielten
 Pseudopropyllessigsäure (Isovalerian-
 ündiges Erhitzen mit 1 Mol. Brom im
 em (alle 3 bis 4 Stunden wiederholtem)
 en und das vom Bromwasserstoff durch
 product, welches durch Destillation
 ig halber nicht gereinigt werden
 or berechneten Menge frisch gefällten
 e digerirten. Die wässrige Flüssig-
 ung unveränderter Isovaleriansäure
 wefelwasserstoff behandelt, dann mit
 und mit neutraler Chlorzinklösung
 bei ausfallenden Zinksalz wurde die
 Schwefelsäure und Aether abge-
 ressen und mehrmaligem Umkrystal-
 halb Zoll lange durchsichtige Prismen;
 in rectangulären Tafeln, aus Wasser
 Nadeln. Sie ist luftbeständig; die
 ch-inactiv. Die Säure stimmt bis auf
 1 allen Eigenschaften mit der Oxy-
 nd Clark (3), Welche den Schmelzp.
 ist, wie aus ihrer Structurformel
 : der Oxyisovaleriansäure von Mar-
 . Ihre Salze krystallisiren schlecht;
 scheidet sich aus heißer wässriger
 ab. Bei der Oxydation der Säure
 Schwefelsäure wurde *Isobuttersäure*
 Ley und Popoff geben daher die

entsch. ch. Ges. Ber. 1874, 782 (Corresp.). —
 ste bei 173 bis 175° und war fast optisch-
 , 819. — (4) Jahresber. f. 1870, 647.



Pseudopropylessigsäure



Pseudopropyloxyessigsäure

und kommen unter Zuziehung des Verhaltens der Aethylidenmilchsäure bei der Oxydation (sie liefert Essigsäure und Kohlensäure) zu dem Schluß, daß die secundären Oxysäuren der Fettreihe bei der Oxydation an der Stelle des Carboxyls gespalten werden :



Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über die Oxydation primärer und tertiärer Oxysäuren verweisen wir auf die Abhandlung.

H. Schiff (1) bestätigt nach vielen Erfahrungen und directen Versuchen eine Beobachtung von E. Paternò (2), daß bei der *Darstellung von Essigäther* und von *Aethyljodid* mit *wasserfreien* Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde, in so fern, als Er bei Aetherificirungen mit etwas wasserhaltigem Weingeist meistens eine grössere Ausbeute erhielt, als bei Anwendung von absolutem Alkohol.

Ueber die noch fast unbekannten *Aether der Mercaptane* hat W. Michler (3) eine Untersuchung, besonders auch mit Rücksicht auf die Spaltungsproducte derselben durch Alkalien, begonnen und theilt darüber Nachstehendes mit. *Thioëssigs. Phenol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_3\text{O}$. Leicht zu erhalten aus Thiophenol und Acetylchlorid. Farblose, intensiv mercaptanähnlich und zugleich ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 218 bis 220° (corrig. 227 bis 229°). Sinkt in Wasser unter und wird dadurch sehr langsam unter Bildung von Phenylmercaptan zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Verbindung vollständig zersetzt in Essigsäure und Thiophenol. Mit *Benzoylchlorid* giebt Thiophenol eine in schönen weissen Prismen krystallisirende Verbindung. *Thioëssigsäureäthyläther* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSC}_2\text{H}_5$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 592. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 149. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1312.

wurde schon von Lukaschewicz (1) mit Natriummercaptid dargestellt und entsteht auch aus Aethylmercaptan und Acetylchlorid unter lebhafter Reaction. Farbloses, äther- und lauchartig riechendes Oel vom Siedep. 114 bis 116°. Wird durch Wasser nicht, durch kochende Kalilauge glatt in Mercaptan und Essigsäure zersetzt. Ob die Verbindung mit Kekulé's (2) aus Essigäther und Schwefelphosphor erhaltenem, bei 80° siedendem Thiacetsäureäther identisch ist, bleibt einstweilen dahin gestellt.

Berthelot (3) beschreibt als neu die bekannte Vorsichtsmafsregel, nach welcher man bei der *Darstellung von wasserfreier Ameisensäure* aus ameisens. Blei und Schwefelwasserstoff ersteres nicht zu stark erhitzen darf, um die Bildung schwefelhaltiger Producte zu vermeiden. Er erwärmt im Oelbade auf höchstens 130°. Die durch wiederholte Krystallisationen gereinigte Säure schmilzt nach Berthelot bei +8.6°.

A. Henninger (4) hat in einer Mittheilung über die „Reductionen der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure“ (5) das *Glycoldiformin* $C_2H_4(OCHO)_2$ beschrieben. Erhitzt man Aethylenglycol einige Zeit mit 3 bis 4 Thl. 75- bis 80procentiger Ameisensäure am Rückflusskühler zum Sieden und destillirt alsdann, so erhält man zwischen 170 und 180° ein Gemenge von Glycolmono- und -diformin. Behandelt man dasselbe von Neuem mit etwa 1 Thl. krystallisirbarer Ameisensäure und rectificirt das Product wiederholt, so gelingt es sehr leicht, das Glycoldiformin zu isoliren. Dasselbe bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 174° unzersetzt siedet. In geschlossenen Röhren zerfällt es dagegen nach der Gleichung :



Gleichzeitig verseift das gebildete Wasser einen Theil des Formins, der Rückstand enthält daher etwas Glycol und Ameisen-

(1) Jahresber. f. 1869, 517. — (2) Jahresber. f. 1854, 435. — (3) Bull. soc. chim. [2] 22, 440. — (4) Bull. soc. chim. [2] 21, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 263. Bezüglich des *Glycolmonoformins* vgl. Tollens und Henninger, Jahresber. f. 1869, 882. — (5) Siehe diesen Bericht : Alkohole.

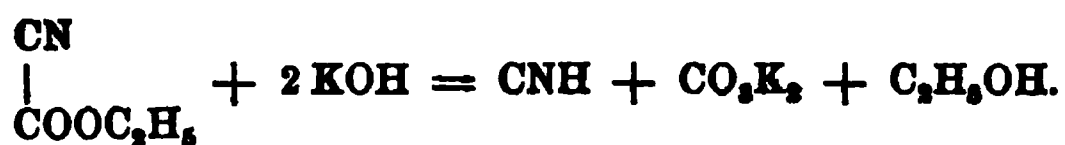
e. Unter den Producten der Einwirkung von *Ameisensäure Mannit* konnte bisher nur ein Zersetzungsproduct von der rascheinlichen Formel $C_6H_8 \cdot O(OH)_2$ isolirt werden, welches dicke, farblose, im luftverdünnten Raum gegen 150° überende Flüssigkeit darstellt. — M. Lorin (1) hat ebenfalls *Glycoldiformin* erhalten und zwar theils durch directe Einwirkung von freier oder aus Oxalsäure nascirender Ameisensäure Glycol, theils durch Zersetzung von Aethylenbromid mit *ammon. Kali*. Im letzteren Falle erhält man gleichzeitig eine gleiche Quantität freies Glycol. Neben Glycolmonoformin tritt sich das Diformin auch in solcher Ameisensäure, welche Glycol und successive zugesetzter Oxalsäure bereitet ist. Glycoldiformin bildet nach Lorin eine neutrale, klare und farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, die zwischen 172 und 173° übergeht. In Betreff des sich an diese Mittheilungen anknüpfenden Prioritätsstreites zwischen Henninger (2) und Lorin (3) müssen wir auf die Quelle verweisen.

P. Thenard (4) hat Sich in Folge des Vorschlages von Berzelius, die *Sulfocarbonate* zur Vertilgung der Reblaus anzuwenden, mit der Darstellung dieser Verbindungen beschäftigt. Mittelt man eine Lösung von Schwefelbaryum einige Minuten mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich bald ein zeisiggelbes, gallinisches und sehr dichtes Pulver aus, welches nur mit Alkohol gewaschen zu werden braucht, um reines *Baryumsulfocarbonat* darzustellen. Er beschreibt dann ein Verfahren zur zweckmäßigen Darstellung dieses Salzes. Die Frage, wie das Salz, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen (15 g in 1 l Wasser) zu dem oben erwähnten Zwecke wenig geeignet erscheint, am zweckmäßigsten in das leicht lösliche Kaliumsalz zu führen sei, ist technisch noch zu lösen.

A. Weddige (5) hat Seine (6) Untersuchung über *Cyankohlensäureäther* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung des

1) Bull. soc. chim. [2] 21, 409. — (2) Dasselbst 21, 410, 484 und 22, 52. — (3) Dasselbst 22, 52. — (4) Compt. rend. 39, 673. — (5) J. pr. Chem. 40, 198. — (6) Jahresber. f. 1873, 529.

Cyankohlensäureäthyläthers erhitzt man ein Gemisch von je 100 g Oxamethan und Phosphorsäureanhydrid in einer geräumigen, mit Kühler verbundenen Retorte im Oelbade. Die Reaction beginnt bei 100° unter Verflüssigung, Bräunung und starkem Aufblähen der Masse. Bei etwa 120° beginnt die Destillation. Man steigert die Temperatur bis auf 160 bis 170° und erhitzt so lange, bis die schwarz gewordene Masse ihr ursprüngliches Volum angenommen hat. Das Rohproduct (45 bis 50 g) wird zur Beseitigung von Oxamethan mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der Cyankohlensäureäthyläther läßt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischen. Durch concentrirte oder alkoholische Kalilauge, sowie beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser zerfällt er sehr rasch in Blausäure, Kohlensäure und Alkohol :



Bei Anwendung einer *verdünnten* Kali- oder Natronlauge scheint aber nur ein Theil dieser Zersetzung zu unterliegen, ein anderer in cyankohlens. Salz CN-COOK überzugehen; denn die sich erwärmende und stark bräunende Mischung nimmt zwar den Geruch nach Blausäure an und entwickelt auf Zusatz von Säuren reichlich Kohlensäure, aber durch Silberlösung und Salpetersäure wird nicht reines Cyansilber gefällt. Dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether das Amid der Cyankohlensäure nicht zu erhalten war, wurde bereits erwähnt (1). Die Reaction des Anilins auf den Aether tritt erst bei 100° im geschlossenen Rohr ein. Weddige versuchte ferner, den Aether

(1) Jahresber. f. 1873, 529. Eben so wenig gelang die Darstellung desselben durch Behandeln des nach Laurent (Jahresber. f. 1850, 360) dargestellten *Flaveanwasserstoffs* CN-CSNH₂ mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, obwohl die entsprechenden Schwefelmetalle entstanden, oder durch Entziehung

von Schwefelwasserstoff aus dem *Sulfoxamid* $\begin{array}{c} \text{CSNH}_2 \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$ (dieser Bericht : Amin-säuren).

durch nascirenden Wasserstoff nach der Gleichung $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{COO}_2\text{H}_5 \end{array} +$
 $4\text{H} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ in Glycocoll überzuführen. Bei Behandlung

mit Zink und Salzsäure ging jedoch der größte Theil des Aethers durch die Einwirkung der Salzsäure in Oxalsäure über. Etwas bessere Resultate lieferte rauchende Jodwasserstoffsäure, doch konnte auch hierbei die Bildung von Glycocoll nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — *Cyankohlensäuremethylether* $\text{CN} \cdot \text{COOCH}_3$ wird wie der Aethylether erhalten und bildet eine stark lichtbrechende, ätherisch und stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100 bis 101° ohne Zersetzung siedet und mit blauer, wenig leuchtender Flamme brennt. Er ist leichter als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, durch welches er jedoch bedeutend schneller als die Aethylverbindung zersetzt wird. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht *Sulfoxaminsäuremethylether* (1). *Cyankohlensäureisobutylether* $\text{CN} \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$ wurde durch Destillation von 2 Thl. Oxaminsäureisobutylether (2) mit 3 Thl. Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Er bildet eine bei 146° (3) siedende wasserhelle Flüssigkeit von stechendem und zugleich an Isobutylalkohol erinnerndem Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, welches ihn viel schwieriger als die beiden anderen Aetherarten zersetzt. Er brennt mit leuchtender Flamme. Schwefelwasserstoff führt ihn in *Sulfoxaminsäureisobutylether* (1) über. — Von den Derivaten der *polymeren* oder *Paracyankohlensäure* beschreibt Weddige eine größere Anzahl. *Paracyankohlensäureäthylether* entsteht beim Erhitzen des oben beschriebenen Aethers mit Brom (von dem schon geringe Mengen hinreichen) nur innerhalb bestimmter Temperatur-

(1) Vgl. diesen Bericht : Aminosäuren. — (2) Nach Cahours (J. pr. Chem. [2] 8, 395) dargestellt. — (3) Auf die von Weddige hervorgehobene Regelmäßigkeit in den Siedepunktsdifferenzen der drei Cyankohlensäureäther (je 15° für CH_2) sei hiermit hingewiesen.

grenzen, da sich oberhalb 120° an seiner Stelle grösstentheils ein gelber, krystallinischer, bromhaltiger Körper bildet, der so unbeständig ist, daß er nicht näher untersucht werden konnte. Schon aus diesem Grunde ist die Anwendung von wasserfreier Salzsäure als Polymerisirungsmittel vorzuziehen. Der damit gesättigte Cyankohlensäureäther scheidet beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bereits nach einigen Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage reichlich Krystalle der Paraverbindung aus, bis endlich nach einigen Wochen die ganze Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Der polymere Aether ist nicht unzersetzt flüchtig, eine Dampfdichtebestimmung daher unmöglich. Von concentrirten Säuren, z. B. Salzsäure, wird er unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Ebenso, wie schon früher angeführt, beim Kochen mit Alkalien; dagegen liefert er in der Kälte mit Alkalien Salze der *polymeren Cyankohlensäure* $\text{CN} \cdot \text{COOH}$. Zur Darstellung derselben versetzt man reine Kalilauge so lange mit dem fein zerriebenen Aether, bis ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt und die Flüssigkeit neutral reagirt. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Salzsäure als weisse voluminöse Masse gefällt, die bisher noch nicht ganz frei von Chlorkalium zu erhalten war, da sie auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich ist. Die Säure bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, welches erst oberhalb 250° unter Bräunung schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Sie treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Ammoniak, in der Flüssigkeit ist Oxalsäure nachweisbar. *Paracyankohlens. Kali* $\text{CN} \cdot \text{COOK}$ ist das einzige gut krystallisirende Salz. Man erhält es aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten im Vacuum, wobei es sich in langen Nadeln abscheidet, oder durch Zusatz von Alkohol. Seine Lösung giebt mit *Chlorcalcium* einen weissen, in viel Wasser und Essigsäure löslichen Niederschlag, mit *essigs. Blei* ein weisses krystallinisches Pulver, mit *salpeters. Silber* einen citrongelben, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von der Formel $\text{CN} \cdot \text{COOAg}$, der am

te bald braun wird. *Salpeters.* Quecksilberoxydul giebt
 1 gelben krystallinischen, Quecksilberchlorid einen weissen
 erschlag, der in Wasser löslicher ist, als der vorige, Cad-
 mitrat und Zinksulfat einen weissen unlöslichen, *Eisenchlorid*
 1 hellbraunen und *Kupfersulfat* einen hellgrünen Nieder-
 g. *Paracyankohlensäuremethylether* $\text{CN} \cdot \text{COOCH}_3$ bildet
 e, bei 154° schmelzende Nadeln. Er wird durch Erhitzen
 paracyankohlens. Silber mit Methyljodid in geschlossenem
 auf 100° oder vortheilhafter durch Einwirkung von
 ener Salzsäure auf Cyankohlensäuremethylether dargestellt.
 Polymerisirung geht hier jedoch nicht so rasch, wie beim
 yläther. *Paracyankohlensäureisobutylether* $\text{CN} \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$
 eht auf analoge Art und krystallisirt aus heissem Alkohol
 einen weissen Nadeln, die bei 158° schmelzen und sich bei
 erem Erhitzen zersetzen. — Durch Behandlung des poly-
 n Aethylethers mit Ammoniak, Methylamin u. a. w. ent-
 das entsprechende resp. substituirte Amid. *Paracyankohlen-*
amid $\text{CN} \cdot \text{CONH}_2$ stellt ein weisses, amorphes, in den ge-
 lichen Lösungsmitteln fast ganz unlösliches Pulver dar.
 Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen,
 Zersetzung. Säuren greifen es in der Kälte nicht an;
 Erhitzen, ebenso durch Alkalien, entsteht Oxalsäure. Durch
 res Kochen mit Ammoniak geht es in *cyankohlens. Am-*
ak $\text{CN} \cdot \text{COONH}_4$ über. *Paracyankohlensäuremethyletheramid*
 CONHCH_3 . Feine, weisse, seidenglänzende, nach dem
 knen glanzlose Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol
 Wasser lösen und gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.
cyankohlensäurephenylamid $\text{CN} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$. Feine citron-
 1 Nadeln, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, in
 m so gut wie unlöslich, ebenso in Wasser. Nicht ohne
 zsetzung flüchtig.

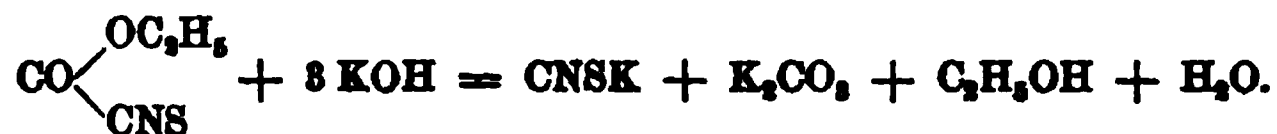
F. Salomon (1) theilt zur Warnung mit, dass die Dämpfe
Isocyankohlensäureäthers eine sehr heftige Wirkung auf den

Organismus ausüben, die sich in starken Brustbeklemmungen, convulsivischer Aufregung und schließlich einem starrkrampfartigen Zustand äußert. Der Aether entsteht unter stürmischer Reaction und in ziemlicher Menge bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Urethan und Chloroform auf Kalihydrat und besitzt wahrscheinlich die Formel $C\equiv N-COOC_2H_5$. Salomon mußte die Bearbeitung desselben aus dem angeführten Grunde aufgeben.

L. Henry (1) sowie G. Delitsch (2) haben die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *Schwefelcyankalium* oder *-ammonium* untersucht. Ihre Resultate stimmen hinsichtlich der Eigenschaften der erhaltenen Körper fast völlig überein, weichen aber in den analytischen Befunden und den daraus abgeleiteten Formeln von einander ab. Erwärmt man Chlorkohlensäureäther mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium oder -ammonium am Rückflusskühler, so tritt bald heftige Reaction ein, die man durch Kühlen mäßigt, und es scheidet sich Chlorkalium bzw. Chlorammonium aus. Gießt man die darüber stehende Flüssigkeit in Wasser, so sinkt ein gelbes, stechend riechendes Oel zu Boden, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abgepreßt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol oder Aether und Digeriren mit Thierkohle gereinigt. Der so erhaltene Körper bildet lange farblose prismatische Krystalle vom Schmelzp. 41° (Henry), 43° (Delitsch), in der Kälte von schwachem, beim Erwärmen von höchst unangenehmem Geruch, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen (die alkoholische Lösung reagirt nach Delitsch deutlich sauer). Sie besitzen nach Henry (3) die Formel des *Schwefelcyankohlensäureäthers* $CO\begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CNS \end{smallmatrix}$, nach Delitsch (4) $C_6H_{11}NSO_3 = CO\begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CNS \end{smallmatrix} + C_2H_5.OH$ und

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 464. — (2) Daselbst [2] 10, 116. — (3) Nach zwei Schwefelbestimmungen. — (4) Nach zwei Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen.

liefern beim Erwärmen mit Kalilauge Rhodankalium, Kaliumcarbonat und Alkohol :



Unterwirft man den Körper der Destillation, so geht nach Henry zuerst bei 90° Aethylsulfid über, dessen Bildung man durch die Gleichung $2 \text{CO} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CNS} \end{array} = 2 \text{CO}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + (\text{CN})_2\text{S}$ darstellen kann, dann bei 160 bis 210° ein schweres Oel, welches bei wiederholter Destillation fast ganz zwischen 180 und 210° destillirte, nach einiger Zeit erstarrte und sich als das ursprüngliche Product erwies, und endlich bleibt ein zäher Rückstand. Nach Delitsch erhält man bei der Destillation außer Mercaptan und Aethylsulfid zwei ziemlich constant bei 80 und 130° siedende farblose Flüssigkeiten von nicht unangenehmem, ätherisch lauchartigem Geruch, welche nach der Zersetzung durch Kalihydrat die Rhodanreaction nicht zeigen, dann um 170 bis 180° in geringer Menge eine Flüssigkeit, die theilweise zu Krystallen erstarrt und mit Kalihydrat Rhodankalium giebt, endlich einen schmierigen Rückstand. — Aus der alkoholischen Lösung dieses vorstehend beschriebenen Körpers fällt auf Zusatz von alkoholischer Kalilösung sogleich ein voluminöser weißer Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ein sehr leichtes, staubiges, krystallinisches Pulver (nach Delitsch mikroskopische, strahlig gruppirte Blättchen) bildet, das sich selbst in kochendem Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löst. Nach Henry (1) ist die Verbindung *schwefelcyankohlens. Kali* $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{CNS} \end{array}$, nach Delitsch (2) hat sie die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{KNSO}_3$, entsteht also aus der obigen durch Vertretung eines Wasserstoffatoms durch Kalium. Ihre wässerige Lösung giebt mit Blei- und Silber-

(1) Nach zwei Kaliumbestimmungen. — (2) Nach zwei Kaliumbestimmungen und einer Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

salzen weisse Niederschläge, die sich bald, beim Erwärmen augenblicklich schwärzen, unter Bildung von Schwefelmetall. Mit Kupfersulfat entsteht ein schmutziggrüner Niederschlag, der sich nach Delitsch beim Kochen wieder auflöst, unter Zurücklassung kleiner Oeltröpfchen der ursprünglichen Substanz, die beim Erkalten zu prismatischen Nadeln erstarren. Setzt man zu der Lösung des Kalisalzes Thalliumoxydlösung, so entsteht, wie Delitsch fand, sofort ein schwarzer Niederschlag von Schwefelthallium und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein *schwefelfreier* Körper in langen weissen Nadeln; derselbe Körper scheint sich zu bilden, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit kohlen. Blei längere Zeit im Wasserbade digerirt. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure versetzt, so trübt sie sich milchig durch Bildung einer Masse kleiner Oeltröpfchen, die nach kurzer Zeit zu farblosen Nadeln erstarren. Diese schmelzen bei 43° (Henry), 44° (Delitsch) und zeigen auch im Uebrigen alle Eigenschaften, sowie nach Delitsch die Zusammensetzung der *ursprünglichen Verbindung*, während sie Henry (1) als *Schwefelcyankohlensäure* $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CNS} \end{smallmatrix}$ anspricht.

Ueber die Constitution derselben vermag Delitsch noch keine Ansicht auszusprechen, nur constatirte Er, dafs sich eine analoge Verbindung bei Anwendung von Methylalkohol an Stelle des Aethylalkohols *nicht* bildet. Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium ohne Lösungsmittel wurde auf dem oben beschriebenen Wege nur eine gelbe, schmierige, nicht krystallisirende Flüssigkeit von furchtbar stechendem Geruch, der dem wahren Rhodankohlensäureäther anzugehören scheint, erhalten.

Zur Darstellung von *neutralem essigs. Ammoniak* löst Berthelot (2) in einer abgekühlten Retorte Eisessig in Ammoniakflüssigkeit, die hinreichend verdünnt ist, um der Ausscheidung von Krystallen während der Sättigung vorzubeugen, verdampft

(1) Analytische Belege fehlen. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 440.

dann auf dem Wasserbade in einem Strome von trockenem Ammoniakgas, bis die Flüssigkeit beim Abkühlen fest wird und trocknet das Salz über Aetzkalk in einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke. Diese Operation, welche man durch öfteres Zertheilen der Masse befördert, nimmt mehrere Monate in Anspruch. Das so erhaltene Salz bildet große Nadeln von neutraler Reaction und der Formel $C_2H_3(NH_4)O_2$; es löst sich in Wasser äußerst leicht und unter schwacher Erwärmung (0.25° auf 77 g).

J. Welborn (1) stellte Versuche über die Ursache der allmählichen Zersetzung der nach Vorschrift der Pharm. Brit. bereiteten *Tinctura ferri acet.* an. Er glaubt diese Ursache in dem Gehalt des angewendeten schwefels. Eisenoxyds an Salpetersäure und dem des gebräuchlichen (geschmolzenen) essigs. Kalis an Aetzkali und kohlen. Kali zu finden. Ein mit reinen Materialien dargestelltes Präparat blieb längere Zeit klar und unverändert.

H. Lescoeur (2) hat *Triacetate der Alkalien* beschrieben. *Kaliumtriacetat* $C_2H_3KO_2$, $2 C_2H_4O_2$ scheidet sich aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von 5 Th. trockenem Kaliumacetat in 8 Th. krystallisirbarer Essigsäure beim Erkalten aus und bildet schöne Krystallblättchen, welche leicht trocken werden, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Zerfließliches Salz vom spec. Gew. 1.47, bei 112° schmelzend und gegen 170° unter Abspaltung von Essigsäure sich zersetzend. Zur Darstellung von *Natriumtriacetat* $C_2H_3NaO_2$, $2 C_2H_4O_2$ löst man 1 Th. geschmolzenes neutrales Salz in 6 Th. siedenden Eisessigs. Beim Erkalten scheidet sich eine verfilzte Masse langer seidenglänzender Nadeln ab, die man von dem sie durchtränkenden Syrup auf Thonplatten befreit. Es hat das spec. Gew. 1.34, schmilzt bei 127° und zerlegt sich gegen 150° .

Aus O. Wallach's (3) eingehenderer Mittheilung Seiner (4) zum Theil in Gemeinschaft mit A. Böhringer (5) ausge-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 241. — (2) Compt. rend. 30, 1046. — (3) Ann. Chem. 173, 288. — (4) Jahresber. f. 1878, 466. — (5) Dasselbst, 468.

führten Untersuchung über Einwirkung des *Cyankaliums* auf *Chloral* sei hier der Siedepunkt 142 bis 144° des *Dichloressigsäuremethyläthers* und der Siedepunkt 182 bis 184° des auf analoge Art erhaltenen *Dichloressigsäureisobutyläthers* angeführt.

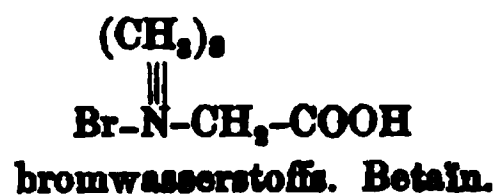
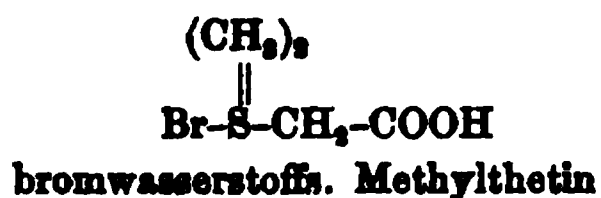
A. Steiner (1) beobachtete gelegentlich der Darstellung von Bromessigsäure, daß eine Mischung von *Brom* und *Essigsäure* in einer mit *Bromwasserstoff* erfüllten Röhre bei niedriger Temperatur erstarrte. Man kann den Körper, welcher eine molekulare Verbindung von Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff $(C_2H_4O_2)_2Br_2HBr$ darstellt, erhalten, indem man Eisessig mit trockenem Bromwasserstoff sättigt und unter guter Abkühlung Brom hinzufügt; sogleich erstarrt das Ganze zu einer in Nadeln, oft auch in dicken, ziemlich grossen Tafeln krystallisirenden Masse. Die auf einer Thonplatte getrockneten, noch etwas gelblichen Krystalle rauchen an der Luft und schmelzen bei $+8^\circ$ unter gleichzeitigem Zerfallen in ihre Bestandtheile. Wasser zersetzt sie. Kalilauge giebt damit essigs. Brom und broms. Kali. Im zugeschmolzenen Rohr erhitzt geben sie Bromessigsäure. Letztere giebt eine ähnliche Molekularverbindung.

A. Steiner (2) hatte durch Erhitzen von *Essigsäuremethyläther* mit etwas mehr als 5 Atomen *Brom* auf 170° neben anderen Producten zwei krystallisirte Körper erhalten, von welchen Er den einen, bei 86 bis 87° schmelzenden für Perbromessigsäuremethyläther, den andern, bei 74° schmelzenden für Pentabromessigmethyläther und für identisch mit Cahours' (3) Bromoxaform, sowie mit dem von Cloëz (4) aus Methylalkohol oder essigs. Methyl durch Einwirkung von Brom gewonnenen Körper hielt. Bei einer durch die Mittheilung von Grimaux (5) über denselben Gegenstand veranlafsten Wiederholung des Versuchs kam Er (6) jedoch zu dem Resultat, daß beide Körper für mehr

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 184. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 504. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502; Jahresber. f. 1862, 318. — (4) Jahresber. f. 1861, 369. — (5) Dieser Bericht S. 522. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1284.

oder weniger verunreinigtes *Pentabromaceton* $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2$ zu halten seien und ihre Entstehung dem im käuflichen essigs. Methyl enthaltenen Aceton verdanken, welches weder durch Waschen mit Wasser, noch durch fractionirte Destillation zu entfernen sei, da es bei 56° siedet, während Methylacetat bei 55° . Mit reinem, aus Methyloxalat bereitetem Methylacetat wurde der Körper nicht erhalten. Die von Steiner (1) bezüglich der Einwirkung von Brom auf *Essigsäureäthyläther* erhaltenen Resultate befinden sich mit den von L. Carius (2) gewonnenen vollständig in Einklang, stehen also mit der Angabe von Ladenburg und Wichelhaus (3), wonach bei dieser Reaction *kein* Aethylbromid gebildet wird, in Widerspruch. Doch erhielt Steiner, als Er das durch Erhitzen von Essigäther mit etwas über 2 Mol. Brom auf 150 bis 160° gebildete Reactionsproduct abdestillirte, bis das Thermometer 190° zeigte und den Rückstand in Wasser goß, mitunter sehr geringe Mengen einer oberhalb 200° unter Zersetzung siedenden, ätherisch riechenden Flüssigkeit von der Formel des *Pentabromessigsäureäthers* $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}_2$. Dieselbe wird durch alkoholisches Ammoniak leicht zersetzt unter Bildung von *Dibromacetamid* (Schmelzp. 156°), Bromammonium und eines unkrystallisirbaren Syrups.

Die von Crum-Brown (4) beschriebene Verbindung von *Bromessigsäure und Methylsulfid* besitzt nach Crum-Brown und E. A. Letts (5) die Formel $\text{C}_4\text{H}_9\text{BrSO}_2$. Sie nennen dieselbe *bromwasserstoffs. Methylthetin* und stellen sie dem auf analoge Art entstehenden bromwasserstoffs. Betaïn (6) an die Seite :



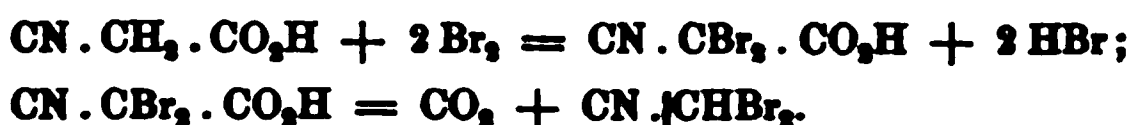
Außer der Verbindung selbst wurden noch verschiedene Doppelsalze, sowie die Producte untersucht, welche bei Einwirkung der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 504. — (2) Jahresber. f. 1870, 640. — (3) Jahresber. f. 1868, 417. — (4) Jahresber. f. 1873, 534. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 695; Instit. 1874, 352. — (6) Jahresber. f. 1870, 815.

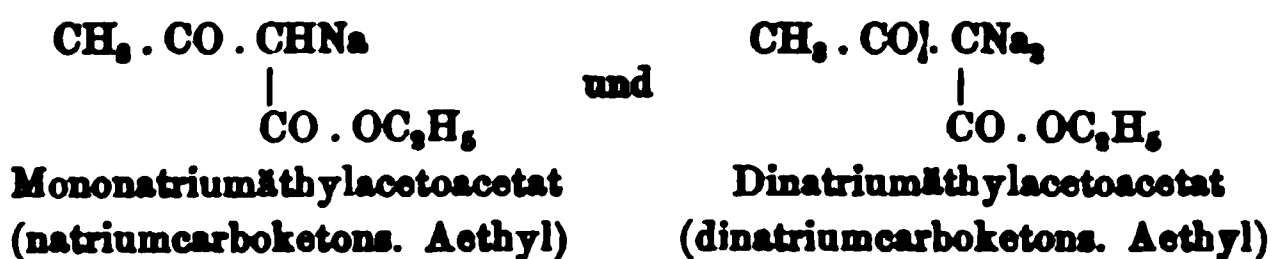
ersteren auf Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd, auf Ammoniak und Natriumalkoholat entstehen. Durch vorsichtige Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit kohlens. Baryum wurde das freie Methylthetin erhalten. Dasselbe krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Das entsprechende *bromwasserstoffs. Aethylthetin* ist höchst zerfließlich. Jodessigsäureäther bildet mit Methylsulfid kein Additionsproduct, vielmehr entsteht hier Jod und Trimethylsulfinjodid.

J. van't Hoff (1) machte Mittheilung über Derivate der *Cyanessigsäure*. Dieselbe schmilzt bei 80° und zersetzt sich bei 165° unter Kohlensäureentwicklung, während (der Hauptsache nach) Acetonitril überdestillirt. *Cyanessigsäureäthyläther* entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Cyanessigsäure (2). Er siedet bei etwa 207° und löst sich leicht in Ammoniak. Diese Lösung hinterläßt beim Eindampfen *Cyanacetamid*, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 105° schmilzt und theilweise unzersetzt flüchtig ist. Eine kalte wässerige Lösung von Cyanessigsäure nimmt 1 Mol. Brom auf; beim Erwärmen entwickelt sich Bromwasserstoff und Kohlensäure, während sich Bromammonium ausscheidet. Wasser fällt aus der erhaltenen Lösung ein schweres Oel von den Eigenschaften des *Bromoforms*, während die wässerige Flüssigkeit an Aether *Dibromacetonitril* (Schmelzp. 142°) abgibt. Das erstere entsteht nach der Gleichung $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2 H_2O + 3 Br_2 = CHBr_3 + 2 CO_2 + NH_4Br + 2 HBr$, oder aus vorher gebildeter Tribromessigsäure, das letztere wahrscheinlich aus vorübergehend gebildeter Dibromcyanessigsäure, welche in der That zu entstehen scheint, wenn Brom auf Cyanessigsäure in ätherischer Lösung einwirkt:

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1382 u. 1571. — (2) Die Beschreibung ist sehr unklar: „Unter diesen Umständen wird schon nach kurzer Zeit Chlorammonium, wahrscheinlicher aber Malonsäure oder vielmehr daneben deren Aether gebildet“. Dafs der bei 207° siedende Antheil Cyanessigsäureäther sei, ist aus dem Stickstoffgehalt desselben geschlossen.



Wm. G. Mixer (1) konnte unter den Producten der Einwirkung von *Isobutyljodid* auf *Natriumessigäther* nur diejenigen Butylverbindungen nachweisen, welche den dimolekularen Natriumverbindungen



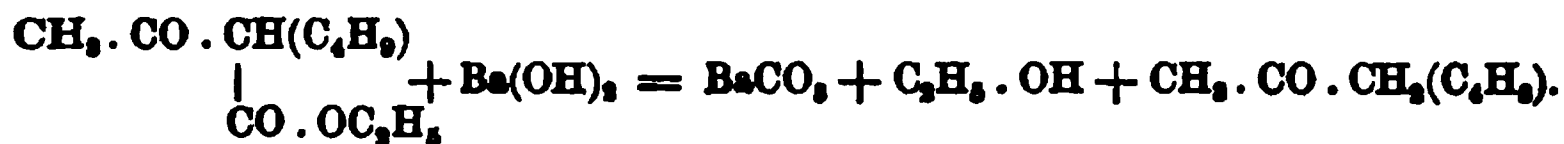
entsprechen, obwohl Er nach den Ergebnissen Seiner Versuche berechtigt zu sein glaubt, auch die Bildung der dem Mono- und Dinatriumessigäther entsprechenden Isobutylderivate anzunehmen. Wasser- und alkoholfreier Essigäther wurde im Oelbade bei 130° mit Natrium gesättigt und auf je 1·6 Mol. Essigäther 1 At. Natrium verwendet. Die dem letzteren äquivalente Menge Isobutyljodid wurde durch einen Rückflusskühler eingegossen und die Anfangs sehr heftige Reaction (2) durch 10stündiges Kochen vollendet. Das Product wurde nun mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene Oel gewaschen, getrocknet und destillirt. Durch vielfaches Fractioniren gelang die Abscheidung einer bei 250 bis 253° siedenden, angenehm riechenden Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·947 bei 10°, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniß löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *dibutylirten Aethylacetoacetats* $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Das Monobutylderivat konnte aus den niedriger siedenden Fractionen nicht in reinem Zustande isolirt werden. Mixer schließt auf die Anwesenheit desselben daraus, daß sich beim Kochen der bei 200 bis 210° siedenden Flüssigkeit mit Barytwasser eine reichliche Menge von Baryumcarbonat

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 499. — (2) Es entwich dabei ein Gas vom Geruche des Butylens, welches beim Durchleiten durch Brom eine farblose, zwischen 150 und 200° siedende Flüssigkeit lieferte.

abscheidet und bei der nun folgenden Destillation im Dampfstrom eine constant bei 144 bis 146° siedende, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit (leichter als Wasser und darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich) übergeht, deren Analyse zu der Formel $C_7H_{14}O$ führt. Er faßt dieselbe als *isobutylirtes Aceton* auf und erklärt dessen Bildung durch die Gleichung :



Dasselbe unterscheidet sich durch seinen Siedepunkt von dem isomeren Oenanthol (Siedepunkt 152°), dem Diäthylaceton (Siedepunkt 158°) von Frankland und Duppa (1) und dem von Fittig (2) bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Valeraldehyd erhaltenen Keton (Siedepunkt 161 bis 164°), dagegen nicht vom Butyron (Siedepunkt 144°). — Mixer erwähnt dann noch, daß Er durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessig-

äther die *Aethyldiacetsäure* $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$ von Geu-

ther (3) (*Aethylacetoacetsäure*) erhalten habe, nicht aber nach vorläufigen Versuchen aus Natriumessigäther und Benzoylchlorid (4), wie man erwarten mußte, wenn man mit Geuther annimmt, daß das Product der Einwirkung von Natrium auf Essig-

äther im Wesentlichen aus $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$ und nicht aus

$\begin{array}{c} CH_3 \cdot Na \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$ besteht; denn bei ersterer Annahme würde das

Acetylchlorid (und so auch andere Säurechloride) in letzter Instanz wie Salzsäure einwirken. E. Lippmann (5) bemerkt hierzu, daß er bereits im Jahre 1868 (6) *Aethyldiacetsäure*

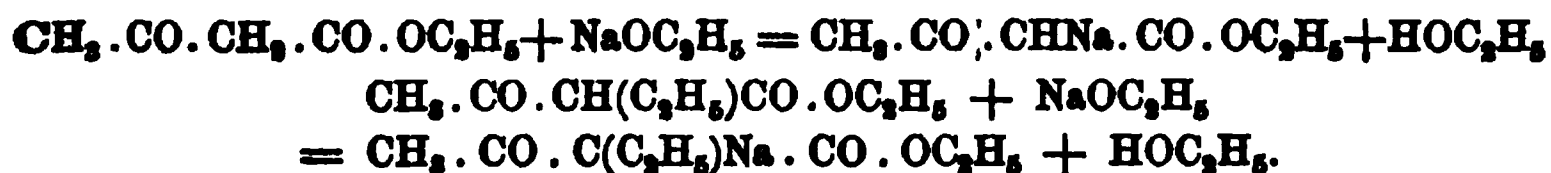
(1) Jahresber. f. 1865, 306. Der Siedepunkt ist hier zu 137.5 bis 139° angegeben. — (2) Jahresber. f. 1860, 319. — (3) Jahresber. f. 1865, 302. — (4) Vgl. den folgenden Artikel. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 694. — (6) Jahresber. f. 1868, 510.

durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther erhalten habe.

Die noch bestehenden vielfachen Widersprüche und Dunkelheiten bezüglich der bei Einwirkung von *Natrium* auf *Essigäther* entstehenden Producte und der Wechselzersetzung derselben mit weiteren Agentien (1) haben J. Wislicenus (2) veranlaßt, diesen Gegenstand in Gemeinschaft mit mehreren jüngeren Fachgenossen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Er bestätigt zunächst schon aus früheren Erfahrungen, daß die Angabe von Geuther, bei der Reaction zwischen Natrium und Essigäther entstehe *nicht* Mono- und Dinatriumessigäther, sondern neben *Natriumäthylat* nur *Natracetessigäther* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ vollkommen richtig ist. Er fand ferner, daß die verwickelten Reactionen, welche man bisher mit dem, Natriumessigäther genannten Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther erzielt hat, sofort glatt verlaufen, wenn man von *reinem* Natracetessigäther ausgeht, so daß sich in diesen Reactionen das Mittel zur Synthese einer außerordentlichen Zahl organischer Verbindungen darbietet. Zur Bereitung von Natracetessigäther trägt man einen kleinen Ueberschuß von Natrium in reinen, mit absolutem Aether oder noch besser mit dem dreifachen Volum krystallisirbaren Benzols vermischten *Acetylessigäther* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (3) ein, welcher sich in einem mit Kühler versehenen Kolben befindet und beendet die von selbst eintretende Reaction durch Erwärmen im Wasserbade bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung. Aus der noch warm vom Metallüberschuß (es wird nie mehr

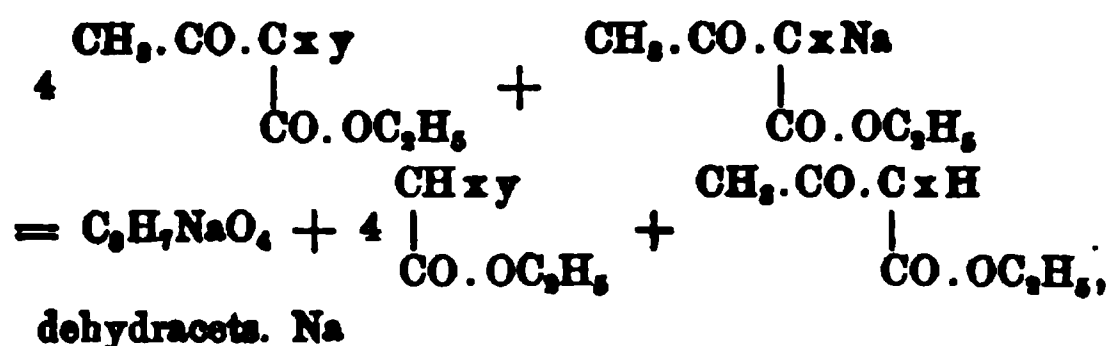
(1) Zur Orientirung geben wir nachstehenden Ueberblick über die bisherige Literatur: Geuther, Jahresber. f. 1863, 323; f. 1865, 302; f. 1868, 511 u. 514; f. 1871, 729; Frankland und Duppa, Jahresber. f. 1865, 304; Wanklyn, Jahresber. f. 1864, 461; f. 1868, 509; f. 1869, 518 u. 519; Lippmann, Jahresber. f. 1868, 510; Nöldecke, Jahresber. f. 1869, 521; Wippermann, Jahresber. f. 1870, 641; Sesemann, Jahresber. f. 1873, 637. Vgl. auch den vorhergehenden Artikel. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 683 u. 892. — (3) Nähere Angaben über die zweckmäßigste Darstellungsweise desselben werden in Aussicht gestellt.

als 1 Atom von 1 Mol. Acetessigäther aufgenommen) abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt ein Theil der Natriumverbindung aus und bildet nach dem Verdunsten des Benzols eine schneeweisse, schwach seidenglänzende Masse. In derselben läßt sich das Metallatom durch jeden nicht zu unbeständigen organischen Rest vertreten, dessen (reactionsfähige) Halogenverbindung zur Einwirkung gebracht wird und es entsteht so ein Körper von der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHX} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (1). In demselben kann, aber erst jetzt, ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden. Mit Benzol verdünnter Aethacetessigäther löst wieder fast genau ein Atom Natrium (nie mehr) auf, unter Bildung von *Naträthacetessigäther* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Dieser wirkt zunächst wieder in gleicher Weise auf organische Haloide, indem eine Verbindung von der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{xy} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht. So wurde mittelst Aethylbromid relativ sehr viel *Diäthacetessigsäureäther* erhalten. Die von Frankland und Duppa beobachtete Bildung des letzteren Körpers bei der Einwirkung von Aethyljodid auf rohen Natriumessigäther erklärt sich daraus, daß, wie directe Versuche zeigten, sowohl *Acetessigäther*, als *Aethacetessigäther* sich mit *Natriumäthylat* (2) zu deren Natriumderivaten und Aethylalkohol umsetzen :



(1) So wurden aus 70 g Acetessigäther bei folgendem Verfahren 56 g reines *äthacetessigs. Aethyl* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ erhalten. Zu der vom überschüssigen Natrium abgegossenen Benzollösung wurde etwas über 1 Mol. Aethyljodid gefügt, die alsbald beginnende Ausscheidung von Jodnatrium durch 6 stündiges Erwärmen am Rückflusskühler vollendet, das Reaktionsgemisch mit Wasser geschüttelt und die abgehobene Benzolschicht abdestillirt. Durch dreimaliges Fractioniren des bei 180 bis 200° Uebergehenden wurde ein zwischen 193 und 195° siedendes Product erzielt. Schneller verläuft die Reaction beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen auf 100 bis 120° und namentlich auch, wenn die Natriumverbindung als trockenes benzolfreies Pulver mit Aethyljodid zusammengebracht wird. — (2) Das zu den Versuchen verwendete Natriumäthylat war vollkommen rein und bei 200° im Luftstrom von jeder Spur Alkohol befreit.

Aus dem in Frankland's Versuch zuerst gebildeten Aethacetessigäther und noch vorhandenem Natriumäthylat *mußte* daher zunächst etwas Naträthacetessigäther und daraus Diäthacetessigäther entstehen. Die des Weiteren vorkommende *Spaltung* der *Ketonsäuren* in *Derivate der Essigsäure*, zu deren Erklärung Geuther (1) einen wichtigen Beitrag geliefert hat, indem Er Aethylacetessigäther durch Erhitzen mit Aethylacetat und Natriumäthylat in Aethylessigäther spaltete, veranschaulicht Wislicenus, Der sich überzeugte, daß die Zersetzung auch ohne Zusatz von Aethylacetat verläuft, vorläufig durch die Gleichung :

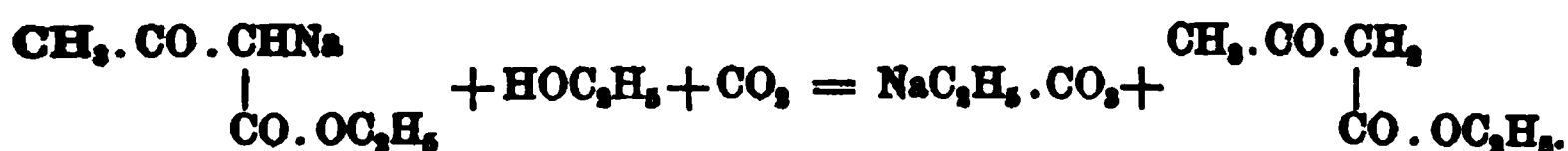


in welcher x und y organische Reste oder auch Wasserstoffatome bedeuten sollen und welche vor der von Geuther (2) gegebenen den Vorzug hat, die stets sehr reichlich erfolgende Bildung von *Dehydracetsäure* zu erklären. — Die bisher im Einzelnen ausgeführten Reactionen sind folgende : Conrad wies nach, daß reiner *Acetessigäther* sich bei dreistündigem Erhitzen auf 230 bis 250° in zugeschmolzenen Glasröhren direct in *essigs. Aethyl* und *Dehydracetsäure* (Schmelzp. 106°) spaltet :

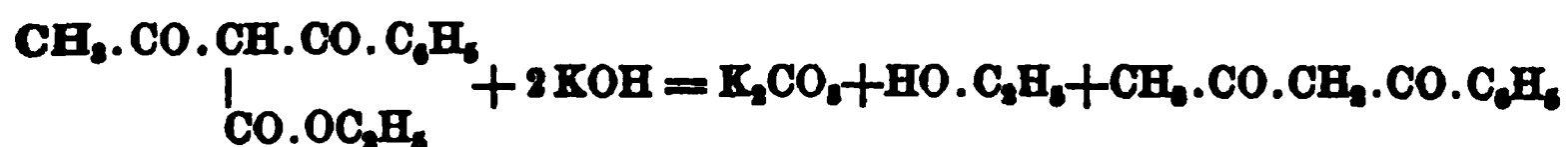


Conrad und Goldenberg fanden, daß sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von *Natracetessigsäureäther* mit trockener *Kohlensäure* wieder *Acetessigäther* bildet unter Ausscheidung von Natriumäthylcarbonat :

(1) Jahresber. f. 1868, 514. — (2) Daselbst, 516. — (3) Aethylacetessigäther zerfällt schwieriger. Bei 250° ist noch keine Veränderung wahrzunehmen, dieselbe tritt aber bei 300° in analoger Richtung ein.



J. Bonné erhielt durch Zersetzung von *Natracetessigäther* mit *Benzoylchlorür* ein Oel, welches nach längerem Verweilen im Vacuum der Formel des *Benzoylacetessigäthers* $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ entsprach. Es ist nicht unverändert destillirbar, sondern liefert Benzoëäther neben viel Dehydracetsäure enthaltenden Schmieren. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali bildet sich neben kohlen. Kali viel essigs. Kali und *Methylphenylketon* (1), wenig benzoës. Kali und Aceton, indem das zu erwartende, nach



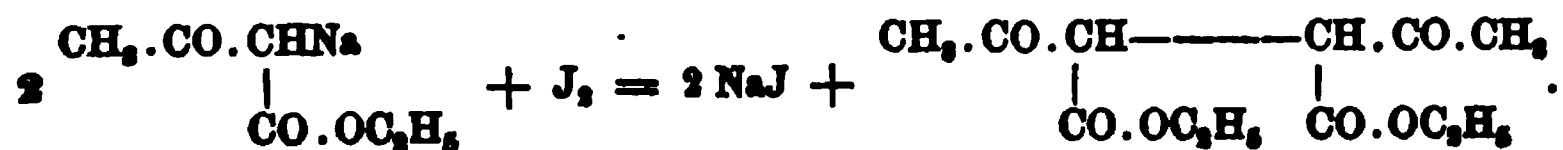
entstehende Doppelketon selbst zersetzt wird und zwar vorwiegend nach der Gleichung :



in geringerem Betrage nach



L. Ehrlich hat aus *Benzylchlorid* und *Natracetessigäther* den *Benzylacetessigäther* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ und aus diesem durch Zersetzen mit Alkali das bei 235° siedende *Methylphenäthylketon* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt. — Rügheimer gewann durch genaue Zersetzung von *Natracetessigäther* mit *Jod Diacetbernsteinsäureäther* $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ nach der Gleichung :



Derselbe bildet farblose, durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche rhombische Tafeln, die bei 77° unter beginnender Zersetzung schmelzen. — Der von Conrad aus

(1) Dasselbe ist leicht ausgezeichnet rein zu erhalten (Schmelzpunkt 14° , Siedepunkt 198°).

Natracetessigäther und *Monochloressigäther* erhaltene *Monacet-*

bernsteinsäureäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ist ein farb-

loses Oel vom spec. Gew. 1·079 bei 21° (gegen Wasser von 17·5°), das bei 260 bis 263° siedet, aber unter partieller Zersetzung und Bildung eines dunkeln, an Dehydracetsäure reichen Rückstandes. Aehnlich verhält sich der von L. Ehrlich aus *Natracetessigäther* und *Chlorkohlensäureäther* dargestellte *Acetmalonsäureäther* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, ein farbloses, bei 238 bis 240° siedendes Oel vom spec. Gew. 1·080 bei 23°. — F. Zeidler erhielt durch Umsetzung von *Natracetessigäther*

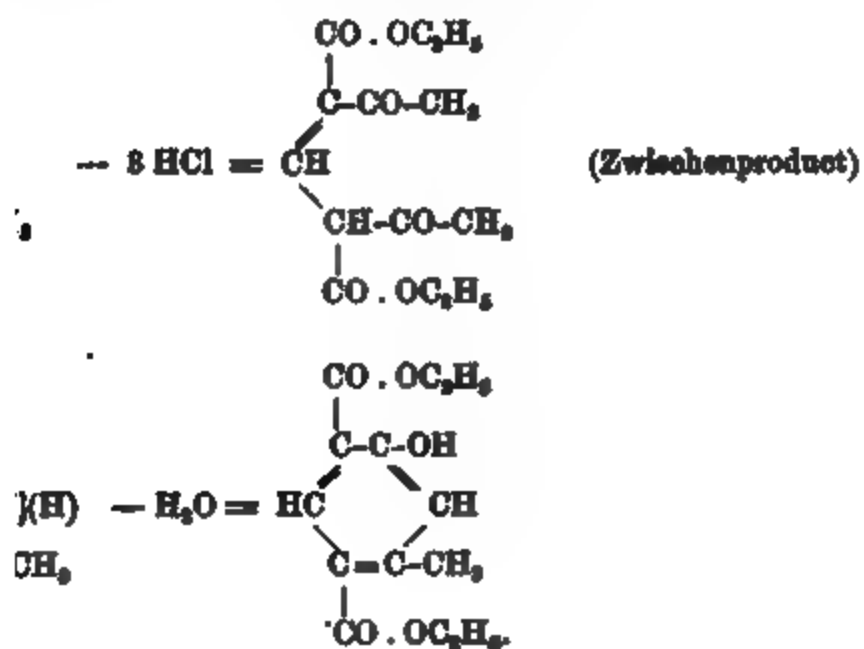
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$
mit *Allyljodid* den *Allylacetessigäther* $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$

als wasserhelles Oel vom spec. Gew. 0·982 bei 20°.

A. Oppenheim und S. Pfaff (1) sind durch Einwirkung von *Chloroform* auf *Natriumessigäther* zu einem Körper der aromatischen Reihe gelangt. Zur Darstellung des Natriumessigäthers wurde 1 Th. Natrium in kleinen blanken Stücken auf einmal in 10 Th. über Natrium destillirten Essigäther eingetragen, die Reaction anfangs durch Kühlen gemässigt, zuletzt durch Erwärmen beendet. Man erhält so eine klare, langsam erstarrende Lösung. Zu dieser wurde Chloroform in dem Natrium entsprechender Menge allmählich hinzugefügt und die sogleich unter Ausscheidung von Chlornatrium eintretende Reaction auch hier durch Erwärmen zu Ende geführt. Das Reactionsproduct lieferte bei der Destillation nur Essigäther und *dreibasischen Ameisensäureäther*. Dagegen entstand nach dem Verseifen durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure ein reichlicher flockiger Niederschlag einer starken zweibasischen Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 929; Berl. Acad. Ber. 1874, 508 bis 509; Compt. rend. 79, 160.

in bildete. Nach Analyse und Verhalten die Formel einer *Oxyvitinsäure* $C_9H_8O_5 = (CO_2H)_2$ zu. Sie ist schwer löslich in kaltem und heißem, noch leichter in Alkohol und Aether. Sie giebt eine röthlich-violette, mit Eisenoxydul gefärbte Färbung. Der Schmelzpunkt ist nicht bei 90° tritt Erweichung und zugleich Zersetzung ein. Die Baryumsalze des Baryumsalzes mit Kalk wird ein Rectification bei 200° (Quecksilberfaden ganz erhalten. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht krystallisirt; sie bräunen sich an der Luft. Das Kaliumsalz besitzt die Formel $C_9H_7K_2O_5 + H_2O$. Das Natriumsalz $NaO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in mikroskopischen Krystallen leicht gelblich. Es verliert 1 H_2O bei 125° , wird dann in Alkohol löslich. *Calciumsalz* $C_9H_6CaO_5$ ist käsig, nach längerem Stehen schleimig. Das Kupfersalz wurde bisher nur amorph erhalten und ist ganz unlöslich, ebenso das grünliche Kupfer- und Bleinitrat bildet das oxyvitinsäure. Baryum, Eisen, Zink, Quecksilberchlorid und Chlorzink bewirken keine Färbung und Pfaff geben für die Bildung des oxyvitinsäure die Gleichungen :



Sie vermuthen, daß auch die *Dehydracetsäure* der aromatischen Reihe angehört.

L. Carius (1) bestätigt die von C. Fahlberg (2) beobachtete Existenz eines *wasserfrei* krystallisirenden *Calciumsalzes der Glycolsäure*. Dasselbe scheidet sich beim Abdampfen der Lösung bei einer 100° möglichst nahen Temperatur auf der Oberfläche in kleinen Krystallaggregaten ab, die, zu Boden sinkend, eine harte Krystallkruste bilden. Um es rein zu erhalten muß man die darüber stehende Flüssigkeit *heiß* abgießen, die Krystalle mit etwas Wasser waschen und trocknen. Es unterscheidet sich von dem wasserhaltigen Salz durch seine Schwerlöslichkeit (3). Läßt man dagegen die Krystallrinde in der Flüssigkeit erkalten, so sind dem wasserfreien Salz stets Nadeln des wasserhaltigen beigemischt; dampft man endlich die Lösung mit der Krystallkruste bei 100° ganz ab, so bleibt neben der ersteren (letzteren?) ein kleiner Theil des Salzes als *amorphe*, rissige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück. Er sieht in diesem Verhalten den wahrscheinlichen Grund dafür, daß Schulze (4) für Seine Glycolsäure und Er selbst (5) für die Glycolsäure aus Dichlordibromaceton die Zusammensetzung des Calciumsalzes $= (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ (6) entsprechend 22.1 Proc. Wasser gefunden haben.

R. Fittig (7) macht darauf aufmerksam, daß Fahlberg (8) in Folge der Verwechslung von $\text{Ca} = 20$ und $\text{Ca} = 40$ den Wassergehalt des *glycols. Calciums* um die Hälfte zu niedrig angegeben habe. Einem Krystallwassergehalt von 27 bis 28 Proc. entspreche die Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ und nicht $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus demselben Grunde seien auch alle

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 303. — (2) Jahresber. f. 1873, 538. — (3) H. Kolbe erwähnt (in einer Anmerkung), daß auch Fahlberg schon die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Salzes beobachtet habe und gerade hierdurch zu der Vermuthung einer Isomerie geführt worden sei. — (4) Jahresber. f. 1862, 284. — (5) Jahresber. f. 1870, 484. — (6) Im Original steht $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Vgl. den folgenden Artikel. — (7) J. pr. Chem. [2] 10, 271. — (8) Jahresber. f. 1873, 538.

von Carius in der im vorstehenden Artikel besprochenen Notiz aufgestellten Formeln unrichtig (1).

F. Stolba (2) empfiehlt zur Darstellung größerer Quantitäten *reiner Oxalsäure* das schon von anderer Seite (3) vorgeschlagene Umkrystallisiren aus Salzsäure. Man wendet hierzu siedende 10 bis 15 procentige Salzsäure an und rührt die filtrirte Lösung zur Erzielung kleiner Krystalle während des Erhaltens beständig um. Die ausgeschiedene Säure wird von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, so lange mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, bis fast alle Salzsäure entfernt ist und dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen werden mit Vortheil auf oxals. Ammoniak verarbeitet..

Vesque (4) erhielt *oxals. Kalk* in den verschiedenen Krystallformen, in welchen derselbe in den Pflanzen vorkommt und in noch anderen, indem Er Lösungen von oxals. Kali und Chlorcalcium oder von Oxalsäure und schwefels. Kalk sehr allmählich — mittelst Fließpapierstreifen oder dialysirender Schichten — in einem Medium zusammentreten ließ. Je nach der Reaction und sonstigen Beschaffenheit des letzteren ist die erhaltene Form eine andere. So bilden sich in einem Medium, das Glycose oder Dextrin enthält, Nadeln, welche vollständig den „Raphiden“ gleichen, in einem schwach albuminhaltigen Krystalle von Sanduhrform, wie man sie bisweilen im Harn antrifft. — E. Monier (5) erinnert daran, daß Er (6) schon früher Krystalle von oxals. Kalk durch Uebereinanderschichten zweier Flüssigkeiten erhalten habe. Bei derartigen Versuchen mischen sich *ceteris paribus* die Flüssigkeiten schneller, wenn

(1) Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß Debus (Jahresber. f. 1873, 542), Dessen Formeln richtig berechnet sind, dem glycols. Calcium die Zusammensetzung $2[(C_2H_3O_3)_2Ca] + 9H_2O$, entsprechend 29.8 Proc. Wasser, zuschreibt. Er ist der Ansicht, daß der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes mit dem Feuchtigkeitsgrade der Luft, welcher in England in der Regel ein sehr beträchtlicher sei, schwanke. S. — (2) Dingl. pol. J. 211, 325. — (3) Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie 3, 647, Anmerk. — (4) Compt. rend. 73, 149. — (5) Daselbst, 300. — (6) Jahresber. f. 1866, 396.

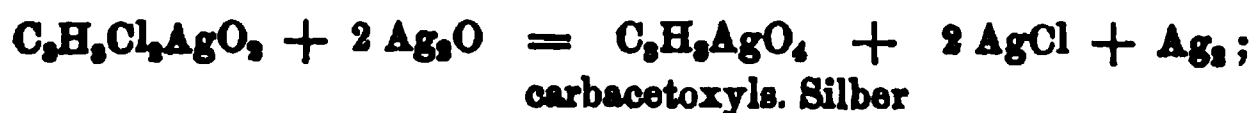
sie mit einander einen Niederschlag erzeugen, in Folge der Bewegungen, welche derselbe in der Mischung hervorbringt.

E. Erlenmeyer (1) hat gefunden, daß man *Oxalsäuremethylether* sehr einfach durch Auflösen von bei 100° entwässerter Oxalsäure in kochendem Methylalkohol und Abkühlen der Lösung gewinnen kann. Man befreit die Krystalle auf einem Saugfilter von der anhängenden Flüssigkeit und wäscht sie mit kaltem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Jodoformbildung mehr zeigt. Soll der Aether zur Darstellung von reinem Methylalkohol dienen, so zersetzt man ihn durch anhaltendes Kochen mit Wasser (selbst nach drei Stunden war noch unersetzter Aether vorhanden) und destillirt dann ab.

Th. D. Barry (2) findet zur Darstellung von *Propionsäure* aus Aethylcyanid das Kochen mit alkoholischem Kali zweckmäßiger, als die von Linnemann (3) empfohlene Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Aus 2 kg ätherschwefels. Kali und 2 kg Cyankalium erhielt Er 471 g rohes Aethylcyanid und hieraus 390 g propions. Kalk.

E. Klimenko (4) hat bei genauerer Untersuchung des durch Einwirkung von feuchtem *Silberoxyd* bei Siedehitze auf *Dichlorpropionsäureäther* entstehenden Productes (5) gefunden, daß dasselbe aus *essigs. Silber* nebst geringen Mengen eines leichter löslichen Silbersalzes besteht, welches sich aus der Mutterlauge des essigsäuren in warzenförmigen Krystallen absetzt. Um zu entscheiden, ob das letztere *carbacetoxyls. Silber* sei, ließ Er feuchtes Silberoxyd *in der Kälte* auf Dichlorpropionsäureäther einwirken und erhielt so ein Silbersalz, welches sich im Vacuum über Schwefelsäure in den obigen gleichen Krystallwarzen ausschied und nach dem Silbergehalt *carbacetoxyls. Silber* sein kann. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß in der Wärme folgende Processe verlaufen :

(1) N. Rep. Pharm. 33, 624. — (2) In der S. 535 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1868, 432. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1405. — (5) Jahresber. f. 1878, 562.



Wie L. Henry (1) mittheilt, hat Massalski durch *Oxydation* der beiden *Glycerinchlorobromhydrine* (2) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + (\text{OH})\text{Br}$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} + (\text{OH})\text{Cl}$ mit Salpetersäure zwei der theoretisch denkbaren vier *Chlorobrompropionsäuren*, nämlich $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ und $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{COOH}$ erhalten. Sie gleichen einander in physikalischer Beziehung: es sind feste krystallisirbare Körper, die gegen 210 bis 215° unter geringer Zersetzung sieden. Das Oxydationsproduct des Chlorobromhydrins $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + (\text{OH})\text{Br}$ krystallisirt leichter als das andere und scheint gegen 37° zu schmelzen. Es ist bemerkenswerth, daß sowohl der Schmelzpunkt der Dichlorpropionsäure $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ (50°) als der der Dibrompropionsäure (65°) höher liegt.

O. Philippi und B. Tollens (3) haben Ihre (4) Untersuchung der α -Dibrompropionsäure ausführlicher mitgetheilt. Wir entnehmen daraus zur Ergänzung des früheren Berichtes das Nachstehende. Zur Darstellung der Säure wurden je 8 g reine, bei 138 bis 140° siedende Propionsäure (5) mit 18 g (1 Mol.) Brom in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt, dann eine gleiche Menge Brom zugefügt und nochmals zwei Tage lang auf 220° erhitzt. Zur Reinigung wurde die rohe Dibrompropionsäure nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs durch Erwärmen auf dem Wasserbade ent-

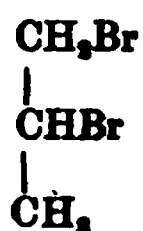
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 758. — (2) Dies. Ber. S. 340 u. 343. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1871, 313. — (4) Jahresber. f. 1873, 549. — (5) Die angewendete Propionsäure war theils eine käufliche sehr reine Säure (von Kahlbaum & Co. in Berlin), theils aus Aethylbromid dargestellt. Je 50 g des letzteren wurden mit 90 g 90procentigem Alkohol und einer Lösung von 36 g reinem Cyankalium in 50 g Wasser in Selterswasserflaschen 24 Stunden auf 70 bis 90° erwärmt, das Product durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuß von Kalihydrat am Rückflusskühler zersetzt und das gut ausgetrocknete propions. Kali mit Salzsäuregas zersetzt. Die Behandlung mit diesem muß in der Kälte geschehen und erst nach erfolgter Sättigung die in Freiheit gesetzte Propionsäure im Oelbade abdestillirt werden.

weder wiederholt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser geschmolzen und abgepresst, oder auf Trichtern einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, wobei die zerfließlichen Verunreinigungen abfließen und eine ganz weiße Säure zurückbleibt. Sie bildet scharf begrenzte quadratische Tafeln (die β -Säure Rhomben), welche unter günstigen Umständen — so in der oben erwähnten, von der Rohsäure abgeflossenen Lauge — eine Seitenlänge von 8 bis 10 mm erreichen können. Sehr deutlich krystallisirt sie auch aus etwas Dibrompropylalkohol. Von den Salzen der α -Dibrompropionsäure wurde das *Ammoniaksalz* — schöne perlmutterglänzende Blättchen, nach dem Trocknen über Kalihydrat von der Formel $\alpha\text{-C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — durch Stehenlassen der Säure unter einer Glocke neben Ammoniakflüssigkeit, die übrigen durch Absättigen der alkoholischen Säurelösung mit den entsprechenden Carbonaten (das Calciumsalz mit Aetzkalk) dargestellt. *Kaliumsalz* $\alpha\text{-C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Rechtwinklige Prismen, die sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen und selbst von kochender alkoholischer Kalilösung nur langsam angegriffen werden. *Natriumsalz* $\alpha\text{-C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2\text{Na}$; derbe Krystallblätter. Die Erdalkalisalze sind mit Ausnahme des *Strontiumsalzes* $\alpha\text{-(C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Sr} + 6\text{H}_2\text{O}$ schon beschrieben. Sie bilden büschelförmig vereinigte Krystallnadeln. Die Aetherarten werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol dargestellt. Der Aethyläther siedet unzersetzt, die übrigen unter geringer Zersetzung; wir stellen ihre Eigenschaften nachstehend zusammen und fügen noch zum Vergleich die Siedepunkte der betreffenden Aether der β -Dibrompropionsäure (1) hinzu :

	α Spec. Gew.		Siedepunkt		Differenz
	bei 0°	bei 12°	α	β	$\beta - \alpha$
Freie Säure	—	—	200 bis 220°	220 bis 240°	20°
Methyläther	1·9048	1·8973	175 „ 179°	208°	26°
Aethyläther	1·7728	1·7536	190 „ 191°	211 bis 214°	22°
Propyl-(Allyl-)Aether	1·6842	1·6632	200 „ 204°	215 „ 220°	16°
Isobutyläther	1·6008	1·5778	218 „ 218°	—	—

(1) Jahresber. f. 1872, 501. Von dieser ist statt des Propyläthers der Siedepunkt des Allyläthers angegeben.

Die Differenz der Siedepunkte der beiden Methyläther ist außerdem gleich der zwischen den Siedepunkten von Methylbromacetol und Propylenbromid, welche sich von jenen nur dadurch unterscheiden, daß sie CH_3 an Stelle von COOCH_3 enthalten :

Methylbromacetol; Siedep. 115° Propylenbromid; Siedep. 142° .

Das Verhalten der α -Dibrompropionsäure gegen nascenten Wasserstoff und ihre desbezügliche Verschiedenheit von der β -Säure wurde schon besprochen (1). Die Vermuthung, daß der zerfließliche Theil der rohen α -Säure vielleicht etwas β -Säure enthalte, konnte wenigstens durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure nicht bestätigt werden; denn die ätherische Lösung des Productes wurde durch etwas Brom sogleich gefärbt, enthielt folglich keine Acrylsäure, dagegen ist die Möglichkeit der Anwesenheit der dritten denkbaren isomeren Dibrompropionsäure nicht ausgeschlossen. — Die Zersetzung der α -Säure durch kochende alkoholische Kalilösung gelingt bei Anwendung der nach der Gleichung :

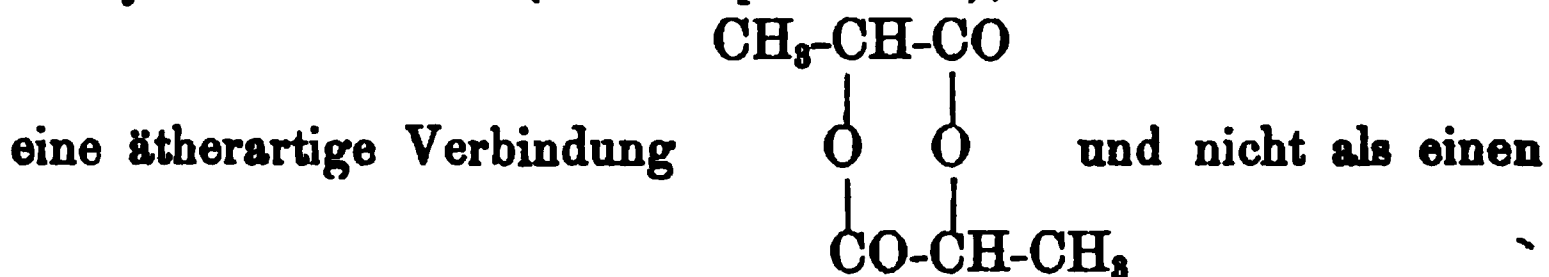


berechneten Menge Kali sehr schwierig, etwas besser mit 3 Mol. Kali. Um das *monobromacryls. Kalium* möglichst rein zu erhalten gießt man, sobald es sich auszuscheiden beginnt, die alkoholische Lösung von dem zuerst ausgeschiedenen Bromkalium ab und krystallisirt das aus dieser Lösung erhaltene Salz mehrmals aus Alkohol um. Es bildet stets *rhombische* Tafeln, selbst bei allen Versuchen, die Krystallisation durch Hinzufügung von Spuren des isomeren β -Salzes, welches *rechtwinkelige* Blätter

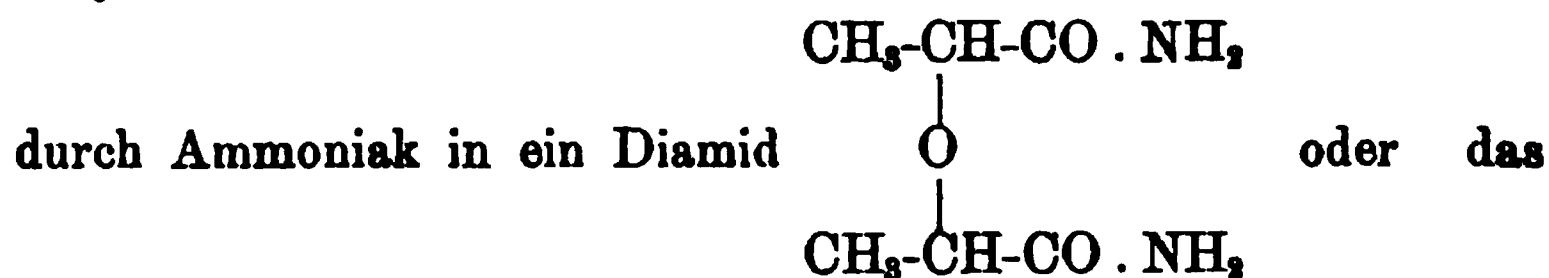
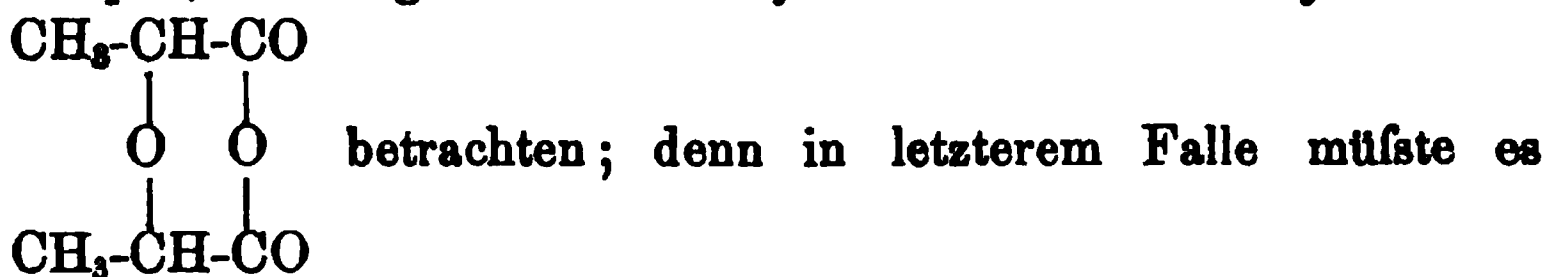
(1) Tollens bemerkt hier mit Bezug auf die von den Seinigen abweichenden Resultate Linnemann's (Jahresber. f. 1873, 568), daß Er alle Hydrogenisationen der α - wie der β -Dibrompropionsäure während *einiger Stunden in der Kälte* ausgeführt und erst zuletzt etwas erwärmt habe, wenn die Action nachgelassen. Vgl. diesen Bericht S. 584.

bildet, zu beeinflussen. Die daraus vermittelt Schwefelsäure und Aether dargestellte freie α -Monobromacrylsäure bildet nach der Reinigung schöne rechtwinkelige Tafeln vom Schmelzpunkt 69 bis 70°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und greift die Haut stark an. Bei längerem Aufbewahren verwandelt sie sich unter Ausstossung von Bromwasserstoff in eine weiche bräunliche Masse. Dafs sie durch Addition von Bromwasserstoff in β -Dibrompropionsäure übergeht, ist schon erwähnt; jetzt ist es Tollens und Philippi auch gelungen, die α -Dibrompropionsäure durch 8tägiges Erhitzen mit rauchender HBr auf 100° *direct* in die β -Säure überzuführen. Der Versuch, die umgekehrte Reaction bei 230° zu verwirklichen, hatte keinen Erfolg.

L. Henry (1) hat die Dampfdichte des *Lactids* bestimmt und dieselbe im Mittel gleich 4.81 gefunden. Hieraus ergibt sich für das Lactid die verdoppelte Formel $C_6H_8O_4 = (C_3H_4O_2)_2$ (berechnete Dichte 4.96). Da das Lactid durch Absorption von trockenem Ammoniak in dasselbe *Lactamid* $CH_3-CH(OH)-CO.NH_2$ übergeht, welches auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylactat entsteht (Schmelzpunkt 74°), so mufs man es als



Körper, der zugleich Säureanhydrid und Alkoholanhydrid ist :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 758.



übergehen. Lactid schmilzt bei 121° (1) und siedet unter Druck von 757 mm bei 255° (uncorr.). Von Acetylchlorid es nicht angegriffen. Die Temperatur, bei welcher die Säure bei trockener Destillation in das Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ übergeht, giebt Henry zu 140° bis 150° , und diejenige, welcher dieses Anhydrid für sich allein erhitzt Lactid liefert, zu 200 bis 250° an.

A. Franchimont (3) empfiehlt zur Darstellung von Malonsäure, den erforderlichen Cyanessigsäureäther aus Bromessigsäureäther zu bereiten. Der letztere, durch einstündiges Erhitzen von Bromessigsäure (4) mit absolutem Alkohol im Wasserbade erhalten, wird einigemal mit Wasser gewaschen und in etwa 10fachen Volum Alkohol gelöst, dann gepulvertes Cyankalium im Ueberschuss zugegeben. Die Flüssigkeit kocht alsbald ins Sieden und der Geruch des Monobromessigsäure verschwindet nach kurzer Zeit. Man filtrirt dann vom Cyankalium ab, fügt Aetzkali zu, destillirt den Alkohol ab und verdunstet die wässrige Lösung so lange noch Ammoniak entweicht, dem Rückstande gewinnt man die Malonsäure am besten durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether. Gleichzeitig erhalt man bei diesem Verfahren etwas Bernsteinsäure. W. Petrie

(1) Wislicenus (Jahresber. f. 1873, 557) giebt 124.5° an. — (2) Wislicenus, Jahresber. f. 1872, 501. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 216. — (4) Zur Darstellung derselben erhitzt man 3 Th. krystallisirte Bromessigsäure mit 4 Th. Brom eine Stunde im geschlossenen Rohr auf 150° und wäscht das Product der langsamen Destillation. Bei 204° destillirt fast reine Monobromessigsäure in nahezu theoretischer Menge. — (5) In der 8. geführten Abhandlung. Auch Petrieff benutzte zur Abscheidung der Malonsäure nicht das Bleisalz, sondern säuerte das Product der Einwirkung von Kalilauge mit Schwefelsäure schwach an, trocknete auf dem Wasserbade, fügte noch verdünnte Schwefelsäure hinzu und zog mehrmals mit Aether aus. Die Malonsäure mit Alkohol auszuscheiden ist nicht vortheilhaft, weil sie sehr leicht ätherificirt.

stellte Malonsäure nach dem Verfahren von Kolbe und Müller (1) aus Monochloressigsäureäther dar. Aus 450 g des letzteren erhielt Er bis 250 g gereinigter, bei 132° schmelzender Malonsäure und 50 bis 60 g ölicher Flüssigkeit, die entweder Cyanessigsäure oder Glycolsäure ist. Bernsteinsäure wurde *nicht* aufgefunden. J. van't Hoff (2) giebt an, aus Chloressigäther bei Berücksichtigung einiger (nicht genannter) Bedingungen Cyanessigsäure in fast quantitativer Menge erhalten zu haben. Malonsäure konnte aus derselben bis zu 80 Proc. der berechneten Menge gewonnen werden. Immer wurde die Ausbeute durch Bildung von Essigsäure, wahrscheinlich nach der Gleichung $\text{CH}_3(\text{CO}_2\text{K})_2 + \text{KOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{CO}_2\text{K}_2$ verringert. Er hofft, durch Zersetzung der Cyanessigsäure durch Salzsäure ein noch besseres Resultat zu erzielen. Nach Osterland (3) läßt die Ausbeute an Malonsäure nach dem Verfahren von Kolbe und Müller viel zu wünschen übrig.

Wird nach J. van't Hoff (4) *Malonsäureäthylether* mit einem Molekül Kali, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von *äthylmalons. Kali*. Man wäscht dasselbe mit trockenem Aether aus. Beim Erwärmen zerfällt es in Malonsäureäther und malons. Kali. Phosphorchlorid wirkt auf äthylmalons. Kali nach der Gleichung :



Der gebildete *Chlormalonsäureäther*, welcher zwischen 170 und 180° übergeht, zersetzt sich mit Wasser wie ein Säurechlorid; die so entstehende Flüssigkeit giebt beim Erwärmen mit Kali Alkohol.

Malonsäuremethylether $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}_4$ erhielt C. Osterland (5) durch Behandlung von malons. Silber mit Methyljodid als leicht bewegliche ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 175 bis 180° und dem spec. Gew. 1.135 bei 22°. Er wird noch

(1) Jahresber. f. 1864, 318. — (2) In der unten angeführten Abhandlung. — (3) In der unten angeführten Abhandlung. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1571. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1286.

bei -14° nicht fest, ist unlöslich in Wasser, durch welches er allmählich zersetzt wird, löslich in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte, auf Wasserstoff bezogen, wurde zu 66.79 gefunden (Theorie 66). Beim Digeriren mit Ammoniak löst sich der Aether auf und beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt *Malonamid* $C_3H_5(NH_2)_2O_2$, das sich beim Erkalten seiner heißen wässerig-alkoholischen Lösung in silberglänzenden Nadeln ausscheidet. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser unter stets erneutem Zusatz von Ammoniak geht es in *malonamins. Ammonium* über.

W. Petrieff (1) machte Mittheilung über *Dibrom-* und *Dioxymalonsäure*. Brom wirkt auf eine wässrige Lösung von Malonsäure erst beim Erwärmen ein. Dabei entweicht etwas Bromwasserstoff und in großer Menge ein farbloses Gas. Das Hauptproduct ist ein schweres neutrales Oel, während die wässrige Lösung nur wenig Dibrommalonsäure enthält. Aehnlich scheint Brom auf eine ätherische Lösung von Malonsäure einzuwirken, nur ist die Reaction energischer. In größerer Menge erhält man Dibrommalonsäure bei Anwendung von Chloroform. Man löst das Brom in der 10 bis 20fachen Menge Chloroform und fügt die abgewogene Quantität Malonsäure auf einmal hinzu. Nach einigen Stunden ist die Entwicklung von Bromwasserstoff beendigt; die in der farblos gewordenen Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle von *Dibrommalonsäure* werden mit Chloroform gewaschen, neben Schwefelsäure und Kalilauge getrocknet und durch Behandlung mit Aether und Chloroform gereinigt. Sie entsprechen nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_3H_2Br_2O_4$, schmelzen bei 126 bis 128° , zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur und lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. In wässriger Lösung wird die Säure beim Kochen nicht zersetzt, wohl aber ihre Salze unter Bildung von Brommetall. Das *Ammoniaksalz* bildet lange, nadelförmige, äußerst lösliche Krystalle. Das *Silbersalz* krystallisirt aus der wässri-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 400.

gen Lösung in weißen glänzenden Blättchen, die sich beim Erwärmen mit Explosion zersetzen unter Bildung von Bromsilber. Das *Barytsalz* ist in Wasser leicht löslich; erhitzt man seine Lösung zum Kochen, so wird sie trübe und sauer. Setzt man das Kochen unter beständigem Neutralisiren mit Barythydrat fort, so scheidet sich ein weißes krystallinisches bromfreies Salz aus, das sich nur wenig in heißem Wasser löst und daraus in kurzen weißen Nadeln krystallisirt, leicht dagegen in Säuren. Es ist dies *dioxymalons. Baryum* $C_3H_2BaO_6$. Das entsprechende *Silbersalz* stellt einen flockigen Niederschlag dar, der sich in Salpetersäure und in Ammoniak löst und sich beim Erwärmen mit Explosion zersetzt. Auch das *Calciumsalz* ist ein amorpher weißer Niederschlag. Die aus dem Baryumsalz durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether dargestellte Säure krystallisirt aus ihrer syrupösen chlorwasserstoffhaltigen Lösung zuerst etwas schwierig. Aus Aether umkrystallisirt bildet sie schöne, strahlenförmig gruppirte Nadeln, die bei 96° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

C. Böttiger (1) hat Seine (2) Untersuchung der *Brenztraubensäure* ausführlich veröffentlicht. Die beim Erhitzen von Brenztraubensäure (3) mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Barythydrat entstehende, früher als Hydrouvitinsäure angesehene Säure, welche Böttiger *Uvinsäure* nennt, besitzt nicht die Formel $C_9H_{10}O_4$, sondern $C_7H_8O_3$. Zu ihrer Darstellung genügt es, Brenztraubensäure (40 bis 50 g) mit krystallisirtem Barythydrat (24 bis 30 g) 6 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zu kochen. Beim Erkalten der dunkelroth gewordenen

(1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 239. — (2) Jahresber. f. 1873, 561. —

(3) Zur Darstellung derselben schmilzt Böttiger mehrere Pfunde Weinsäure in einer geräumigen eisernen Pfanne unter beständigem Umrühren, bis lebhaftes Steigen und Bräunen eintritt, läßt dann rasch erkalten, zerschlägt die hygroskopische Schmelze in kleine Brocken und unterwirft diese in einer Retorte mit weit abgesprengtem Halse der Destillation. Man erhält so 6 bis 10 Proc. Ausbeute. Die schon von früheren Beobachtern wahrgenommene partielle Zersetzung der Brenztraubensäure bei jeder neuen Destillation beruht, wie Er constatirte, auf der Bildung von Uvinsäure und Brenzweinsäure.

Flüssigkeit scheidet sich die Uvinsäure (7 Proc. der Brenztraubensäure) in kleinen verwirrten Nadeln aus. Das Filtrat enthält außer Essigsäure, die beim Destilliren mit Wasserdampf erhalten wird, als Hauptproduct der Reaction *Brenzweinsäure*; dieselbe geht nebst geringen Mengen zweier anderer Säuren, von denen nur nachgewiesen werden konnte, daß sie weder Ameisensäure noch Acrylsäure sind, nach dem Ansäuren des Rückstandes mit Salzsäure und Schütteln mit Aether in den ätherischen Auszug über und ist mit der aus Propylencyanid (1) sowie aus Itaconsäure (2) entstehenden Brenzweinsäure identisch. Die *Uvinsäure* bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, glasglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzp. 133° und Erstarrungspunkt 126° . Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt in glatten rechtwinkeligen, treppenförmig an einander gereihten Prismen vom Schmelzp. 134° . *Uvins. Silber* $C_7H_7AgO_8$ fällt aus der mit Ammoniak oder Natronhydrat neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weißer Niederschlag, der am Lichte schnell graugelb wird, sich jedoch beim Umkrystallisiren in beständigere kleine durchsichtige Prismen verwandelt. *Uvins. Baryum* $(C_7H_7O_8)_2Ba + 5H_2O$, aus der Säure durch Barythydrat und Kohlensäure dargestellt, bildet undeutliche Krystalldrusen. *Uvins. Calcium* $(C_7H_7O_8)_2Ca + 3H_2O$ (3) wurde aus der Säure vermitteltst Kalkspath dargestellt und bildet strahlig vereinigte Nadeln. *Uvins. Zink* $(C_7H_7O_8)_2Zn + 4H_2O$ (3) ist in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem. Man neutralisirt daher die nur mäßig erwärmte Säurelösung möglichst mit Zinkoxyd und läßt im Exsiccator stehen. Es scheidet sich dann zuerst etwas freie Säure und nach deren Entfernung das Zinksalz in großen runden Drusen aus. Mit salpeters. *Quecksilberoxydul* giebt Uvinsalzlösung einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Die Darstellung des Aethyläthers

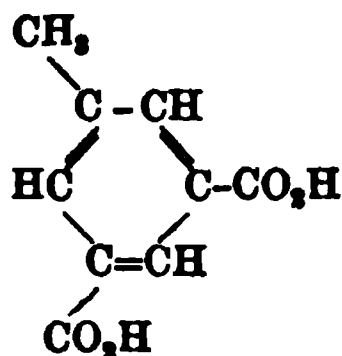
(1) Simpson, Jahresber. f. 1861, 657. — (2) Kekulé, Jahresber. f. 1862, 313. — (3) Der Wassergehalt des Calcium- und Zinksalzes ist im Original doppelt so hoch angegeben.

gelang auf keine Weise. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure liefert die Uvinsäure Essigsäure und Kohlensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Kohlensäure. Durch schmelzendes Kali wird sie in *Benzoësäure* übergeführt :



Von Zink und Salzsäure wird sie nicht angegriffen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, durch welche Bötttinger für die aus der Brenztraubensäure entstehende Brenzweinsäure zu der Formel $CH_3-CH(COOH)-CH_2-COOH$, die auch der Simpson'schen Säure zukommt, für die Uvinsäure zu der Formel $CH_3-C(COOH=CH-CH=CH-CHOH$ und für die Uvitinsäure zu

der Formel :

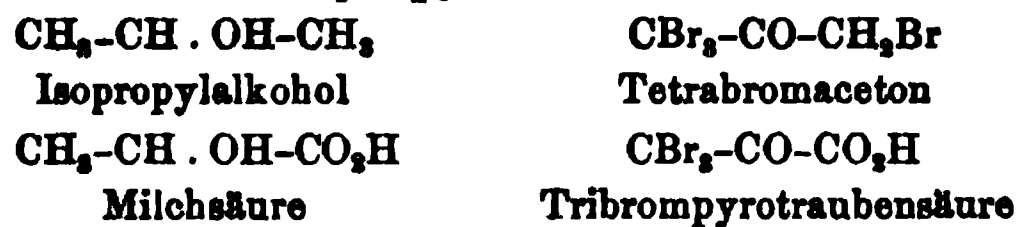


gelangt, die auch der mit der Uvitinsäure identischen Mesidinsäure (1) aus Mesitylen zukommt, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Wie Bötttinger (2) später bemerkt, ist die Uvinsäure mit der *Pyrocitrarsäure* von Wislicenus und Stadnicki (3) identisch.

E. Grimaux (4) hat durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben der zweifach gebromten Säure von Wichelhaus (5) *Tribrompyrotraubensäure* erhalten. Zu ihrer Darstellung bringt man in einen Kolben mit aufsteigendem Kühler 1 Th. Pyrotraubensäure (Siedep. 150 bis 170°) und 1 Th. Wasser, erhitzt im Wasserbade und läßt langsam 4 Th. Brom zufließen. Der Kolbeninhalt verwandelt sich beim Er-

(1) Jahresber. f. 1868, 874. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 957. — (3) Jahresber. f. 1868, 538. — (4) Bull. soc. chim. [2] 21, 390; Compt. rend. 73, 974 und 73, 526. — (5) Jahresber. f. 1868, 53.

kalten in eine Krystallmasse. Durch Abkühlen und Umrühren befördert man die Bildung *kleiner* Krystalle. Man befreit dieselben mittelst der Pumpe von der, die gleichzeitig entstandene Dibrompyrotraubensäure enthaltenden Mutterlauge (1), mischt sie mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt einmal aus Wasser von 80° um. Die so erhaltene reine *Tribrompyrotraubensäure* bildet naphtalinähnliche Blättchen von der Formel $C_8HBr_3O_3 + 2H_2O$, Schmelzp. 104°. Sie verliert ihr Krystallwasser weder an der Luft noch im Vacuum, auch nur zum kleinsten Theile bei mehrtägigem Erhitzen auf 50 bis 60° und erst bei 100° vollständig. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und in Aether. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sie sich schnell. Mit den Wasserdämpfen geht eine dichte, oberhalb 140° siedende Flüssigkeit über, welche Bromform zu sein scheint. Gleichzeitig bildet sich Oxalsäure, Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und ein fester Körper, welcher ammoniakalische Silberlösung reducirt. Ammoniak und Bleiacetat zersetzen die Tribrompyrotraubensäure ebenfalls sehr leicht unter Bildung von Oxalsäure. Sie fällt in der Kälte Calciumsalze und giebt mit Silbernitrat alsbald einen Niederschlag von Bromsilber. Sie reducirt Goldchlorid, ammoniakalisches Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. — Dieselbe Tribrompyrotraubensäure bildet sich bei der Einwirkung von *Brom* auf *Gährungsmilchsäure*. Diese Reaction zumal, welche der von Friedel (2) beobachteten Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol vollkommen analog ist:



spricht für die Wichelhaus'sche Formel der Pyrotraubensäure und gegen die von Böttiger (3).

(1) Dieselbe krystallisirt oft erst nach langer Zeit. Die so erhaltene Dibrompyrotraubensäure ist mit der Säure von Wichelhaus identisch. — (2) Jahresber. f. 1865, 491. — (3) Jahresber. f. 1873, 562.

Erhitzt man, nach A. Pinner (1), *Dichlorallylen* $C_3H_2Cl_2$ 24 Stunden lang mit Wasser auf 180° , so löst es sich vollständig auf und das Wasser wird stark salzsäurehaltig. Setzt man nun salpeters. Silber im Ueberschuß hinzu, filtrirt vom Chlorsilber ab und neutralisirt vorsichtig, so fällt *acrylsaures Silber* $C_3H_3AgO_2$ als weißer Niederschlag, der aus heißem Wasser in langen Nadeln krystallisirt.

Bei der Fortsetzung Seiner (2) Versuche über *Acrylsäure* ist es E. Linnemann (3) nun auch gelungen, die Reduction derselben zu *Propionsäure* bei *mittlerer Lufttemperatur* im Gegensatz zu der Angabe von Caspary und Tollens (4) auszuführen. Eine concentrirte Lösung von 5 g acryls. Natron wurde in eine ganz mit Zink gefüllte große Woulf'sche Flasche gebracht und mit dem 10fachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure im Laufe von 25 Stunden in kleinen Antheilen dazu gegeben, so daß stets eine schwache Gasentwicklung stattfand und die Temperatur nicht über 15° stieg. Dann wurde die flüchtige Säure so vollständig als möglich aus der Zinkvitriollösung abdestillirt, wiederum in das Natronsalz übergeführt und nochmals 25 Stunden lang der gleichen Behandlung unterworfen. Aus dem nach der zweiten Destillation dargestellten Natronsalz wurden durch Ausziehen mit kochendem absolutem Alkohol 1.3 g propions. Natron (geschmolzen) gewonnen, während unverändertes acryls. Natron in nur eben nachzuweisenden Spuren vorhanden war. Linnemann schließt hieraus, daß die von Tollens aus β -Dibrompropionsäure dargestellte Acrylsäure Propionsäure enthalten haben muß, wodurch auch ihr niedriger Schmelzpunkt erklärlich werde; ebenso bedürfe das vermeintlich verschiedene Verhalten der α - und β -Dibrompropionsäure gegen nascirenden Wasserstoff einer erneuten Untersuchung.

R. Wagner und B. Tollens (5) haben die durch Zersetzung der β -Dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 66. — (2) Jahresber. f. 1873, 563. —

(3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 289; J. pr. Chem. [2] 10, 157. —

(4) Jahresber. f. 1873, 548; vgl. diesen Bericht S. 575, Anmerk. — (5) Ann. Chem. Pharm. 131, 340.

stehende β -Monobromacrylsäure (1) genauer beschrieben. Die genannte Reaction geht ungleich leichter vor sich als bei der isomeren α -Dibrompropionsäure (s. S. 575); die Trennung und Reinigung des Bromacrylates von Bromkalium geschieht wie bei jener. Die jedesmal angewendete Quantität Dibrompropionsäure (2) betrug nicht über 40 g, da ein in größerem Maassstab ausgeführter Versuch unter Bildung eines gallertartigen Körpers (3) mißlang, sie lieferte 27 bis 30 g β -Kaliumbromacrylat. Dieses bildet im Gegensatz zum isomeren α -Salz stets *rechtwinkelige* Blätter, auch wenn man durch Berührung des krystallisirenden Salzes mit einer Spur seines Isomeren auf die Form einzuwirken sucht. Es ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als Bromkalium löslich. Die freie β -Monobromacrylsäure $C_3H_3BrO_2$ wurde ausser in Prismen auch in oft 1 bis 1.5 Zoll grossen quadratischen Tafeln erhalten. An einem feuchten dunklen Ort hält sie sich unverändert, geht aber bei längerem Aufbewahren am Licht unter Abgabe von Bromwasserstoff in einen braunschwarzen Syrup über und wird über Schwefelsäure schon im Dunkeln weiss und weich und hinterlässt dann beim Behandeln mit Wasser einen hierin und in Alkohol unlöslichen Körper (4). Das *Ammoniumsalz*, schöne Blättchen von der Formel $\beta-C_3H_3BrO_2 \cdot NH_4$, wurde wie das entsprechende α -dibrompropionsaure Salz, das *Natriumsalz* $\beta-C_3H_3BrO_2 \cdot Na + H_2O$ — aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzte Warzen — und die Salze der Erdalkalien aus der alkoholischen Säurelösung mittelst der Carbonate dargestellt. Das *Calciumsalz* $\beta-(C_3H_3BrO_2)_2Ca + 4H_2O$ bildet seide-

(1) Jahresber. f. 1873, 548. — (2) Sie erhielten nach dem Verfahren von Caspary und Tollens (Jahresber. f. 1872, 500) die beste Ausbeute an Dibrompropionsäure — 119 g aus 173 g Dibrompropylalkohol —, wenn die Temperatur des Wasserbades längere Zeit bei 80 bis 40° blieb, dann allmählich stieg und sich 6 Stunden bei 100° hielt. Die reine Säure krystallisirt stets in *rhombischen Tafelchen* (deren stumpfer Winkel = 112 bis 113°); solche, die Spuren von Oxalsäure enthält, in compacteren Gestalten. — (3) Dieser Bericht S. 590. — (4) Dieser Bericht S. 591.

glänzende verfilzte Nadeln, das *Baryumsalz* $\beta\text{-(C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ nadelförmige, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehende Krystalle. Das *Strontiumsalz* war schwierig zu erhalten. Das *Silbersalz* wird aus dem Kaliumsalz durch concentrirte Silberlösung gefällt und ist wasserfrei; ebenso das *Bleisalz* (aus mikroskopischen Täfelchen zusammengesetzte Blätter) und das *Zinksalz* (mikroskopische, oft kreuzförmig verwachsene Täfelchen), welche durch Absättigen einer warmen Lösung der Säure in Alkohol mit Bleioxydhydrat resp. Zinkweiss dargestellt wurden. Der *Aethyläther* $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ entsteht beim $2\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen des Silbersalzes (nicht des Kaliumsalzes) mit überschüssigem Aethylbromid auf 100° und siedet bei etwa 155 bis 158.5° . Eine weitere Reinigung durch Destillation mußte unterbleiben, da er sich hierbei unter Abspaltung von Aethylbromid in einen weißen festen Körper (1) umwandelt.

A. Pinner (2) hat die Reduction der *Trichlormilchsäure* (3) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Unterwirft man die freie Säure der Einwirkung von Zinkstaub und Wasser oder Zink und Salzsäure, so gelingt es nicht, das entstandene Product aus dem Reaktionsgemisch zu isoliren. Der schön krystallisirende Trichlormilchsäureäther verwandelt sich aber in Berührung mit Zink und Salzsäure alsbald in ein Oel, das nach dem Fractioniren bei 145 bis 146° siedet und *Monochloracrylsäureäther* darstellt. Die Reduction ist daher von Wasserabspaltung begleitet:

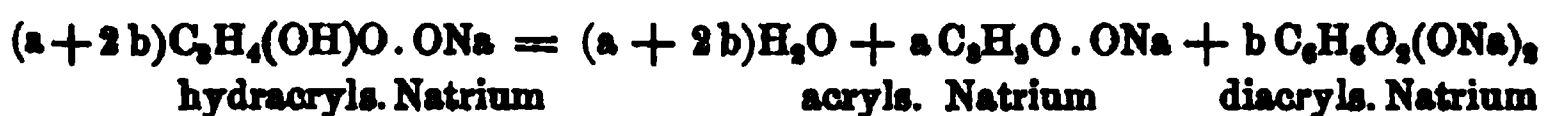


Der Monochloracrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, von einem an den der Allylverbindungen erinnernden Geruch und etwas angreifender Wirkung auf die Schleimhäute. Er tauscht sein Chlor sehr leicht gegen Hydroxyl aus. So löst er sich beim Kochen mit Barythydrat allmählich auf und liefert neben Chlorbaryum das Baryumsalz einer *Acryl-*

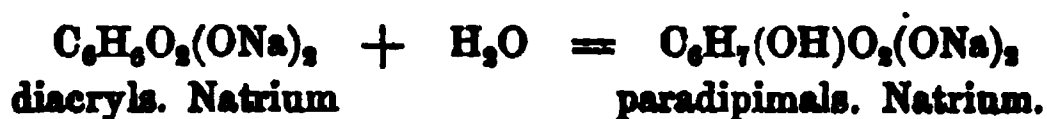
(1) Dieser Bericht S. 591. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 250. — (3) Jahresber. f. 1872, 504.

milchsäure, deren *Silbersalz*, aus dem Baryumsalz dargestellt, der Formel $C_3H_3AgO_3$ entspricht. Dasselbe bildet einen weissen, am Lichte sich schnell schwärzenden, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag. Die freie Säure wurde durch genaues Ausfällen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, Abdampfen des Filtrates und Stehen über Schwefelsäure als ein dicker Syrup erhalten, der Neigung zur Krystallisation zeigte. — Durch Behandlung des Chloracrylsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak erhält man das in feinen Nadeln krystallisirende Alanin $CH(NH_2)=CH-CO_2H$.

Durch Erhitzen von *hydracryls. Natrium* hatte J. Wislicenus (1) ein als *paracryls. Natrium* bezeichnetes Salz erhalten, welches gleiche Zusammensetzung mit dem *acryls. Natrium* zeigte und sich mit Wasser stark erwärmte, indem die Natriumsalze mehrerer Säuren entstanden. Er (2) betrachtet dasselbe jetzt als das mit *acryls. Natrium* gemischte Natriumsalz einer *Diacrylsäure* $C_6H_6O_2(OH)_2$, welches beim Erhitzen des *hydracryls. Natriums* unter Wasserverlust und neben *Acrylsäure* nach der Gleichung :



entsteht und beim Behandeln mit Wasser in *paradipimals. Natrium* übergeht :



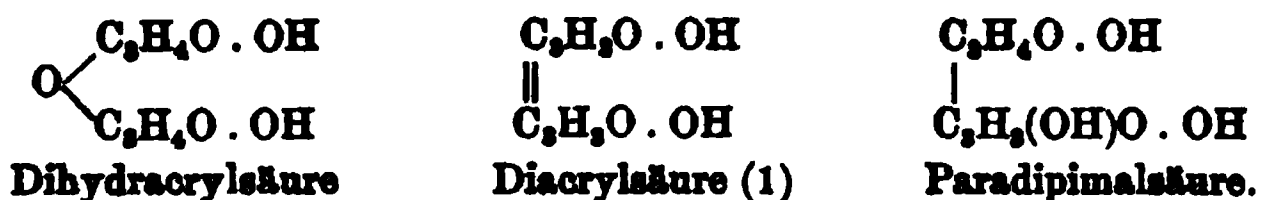
Die durch Uebergiessen des sog. *paracryls. Natriums* mit Wasser erhaltene Lösung enthält also nur *acrylsaures* und *paradipimals. Natrium*. Versetzt man sie mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols, so fällt das letztere als zäher Syrup aus, während das *acryls. Natrium* in der Lösung bleibt und daraus mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen Natriumacrylats gewonnen werden kann. Die syrupöse Fällung erhärtet nach mehrmaligem Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol unter absolutem Alkohol

(1) Jahresber. f. 1870, 653. — (2) Ann. Chem. 174, 285.

so weit, daß sie gepulvert werden kann. Das auf diese Art oder durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhaltene *paradipimals. Natrium* $C_6H_8Na_2O_5 + H_2O$ löst sich in äußerst wenig Wasser und ist sehr zerfließlich. Es verliert sein Wasser bei 110° , ohne dabei seine Löslichkeit und Zerfließlichkeit einzubüßen. Das wasserhaltige Salz ist isomer (polymer) mit Natriumhydracrylat, das wasserfreie mit *Natriumdihydracrylat* (1), von dem es sich in jeder Beziehung unterscheidet. Letzteres ist krystallinisch, nimmt kein Krystallwasser auf, löst sich in starkem heißem Alkohol ziemlich reichlich und zerfließt an feuchter Luft nicht. Ihr verschiedenes Verhalten gegen Metallsalze und gegen Jodwasserstoff, durch welchen Paradipimalsäure in *Paradipinsäure* (s. weiter unten) übergeführt wird, ist schon früher (1) besprochen. Die folgenden Salze der Paradipimalsäure wurden aus dem Natriumsalz durch Wechselersetzung dargestellt. Das *Baryumsalz* $C_6H_8BaO_5$ bildet einen Anfangs klebrigen, aber bald erhärtenden, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Das *Kupfersalz* $C_6H_8CuO_5 + H_2O$ bildet blaugrüne, compacte, leicht pulverisirbare Stücke und wird bei 110° wasserfrei. Das *Bleisalz* fällt durch Bleiacetat als flockiger Niederschlag, der sich in einem großen Ueberschuß des Fällungsmittels wieder löst. Es schmilzt in kochendem Wasser *nicht* und läßt sich auch aus Bleiacetatlösung nicht umkrystallisiren, wodurch es sich wesentlich von dem Bleisalze der isomeren, von Gal und J. Gay-Lussac (2) aus Monobromadipinsäure dargestellten Adipoäpfelsäure unterscheidet. Das im Vacuum getrocknete Salz entspricht der Formel $C_6H_8PbO_5$. Die freie Paradipimalsäure wurde aus dem Blei- oder Kupfersalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eintrocknen des Filtrats als gummiartige, an feuchter Luft zerfließliche Masse erhalten. Ihre Zusammensetzung ist höchst wahrscheinlich $C_6H_{10}O_5$. — Wie schon früher (am mehrfach angegebenen Orte) erwähnt wurde, entsteht Paradipimalsäure auch als Nebenproduct bei der

(1) Jahresber. f. 1870, 652, 658. — (2) Dasselbst, 677.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Glycerinjodpropionsäure. Das Natrium- und Kupfersalz der so erhaltenen Säure ist mit dem oben beschriebenen identisch. Die Gegenwart von Wasser bei dieser Reaction veranlaßt hier ferner noch die Entstehung von Dihydracrylsäure aus nascirenden Acrylsäuregruppen, so daß man diese in der Dihydracrylsäure als durch Sauerstoff verbunden anzusehen hat, während sie in der Diacrylsäure und Paradipimalsäure (wie die Zersetzung derselben durch Jodwasserstoff beweist) durch Kohlenstoffbindung verkettet sind :



Die Salze der *Diacrylsäure* sind, da sie mit großer Begierde Wasser aufnehmen und wieder in paradipimals. Salze übergehen, natürlich nicht anders rein darzustellen, als durch Erhitzen der letzteren bis zur Gewichtsconstanz. Ein bei 110° getrocknetes paradipimals. Salz verliert bei 150 bis 160° nicht an Gewicht; dagegen tritt bei 200 bis 250° wieder Abgabe von Wasser und Bildung von Diacrylat ein. *Natriumdiacrylat* $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4$ bildet eine amorphe zerfließliche Masse, die sich beim Anhauchen merklich erwärmt und genau so viel (bei 110° noch nicht entweichendes) Wasser aufnimmt, als der Bildung von Paradipimalat entspricht. *Baryumdiacrylat* $\text{C}_6\text{H}_6\text{BaO}_4$ wurde aus dem Paradipimalat, *Calciumdiacrylat* $\text{C}_6\text{H}_6\text{CaO}_4$ direct aus Calciumhydracrylat durch Erhitzen auf 220°, Ausziehen des entstandenen Acrylats mit Wasser und nochmaliges Erhitzen des Rückstandes auf 220° dargestellt. — Paradipimalsäure geht durch Erhitzen ihrer syrupförmigen Lösung mit dem sechsfachen Volum bei 10° gesättigter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 170° in *Paradipinsäure* über. Das *Zinksalz* derselben entspricht nach dem Trocknen im Exsiccator der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{ZnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; es wird bei 110° wasserfrei. Die Paradipinsäure ist von

(1) Diese, hier der Kürze halber gewählte Formel soll nichts über die nähere Bindungsform der beiden Acrylsäuregruppen aussagen.

der Adipinsäure verschieden, aber vielleicht identisch mit der neben letzterer bei der Behandlung von Glycerinjodpropionsäure mit Silber (1) entstehenden Säure. Die Reduction der Paradipimalsäure zu Paradipinsäure entspricht vollkommen der der Aepfelsäure zu Bernsteinsäure, so daß diese Säuren zu einander in derselben Beziehung stehen. Der Diacrylsäure correspondirt dann in der Bernsteinsäurereihe die Fumar- und Maleinsäure, welche jedoch so wenig wie die homologen Citra-, Ita- und Mesaconsäure im Stande sind, sich direct mit Wasser zu vereinigen. Dieß vermag nur die Paraconsäure, welche jedoch einbasisch ist und sich ihrer ganzen Natur nach, ähnlich der Terebinsäure, als Lactidsäure charakterisirt (2). Betreffs der weiteren theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Mit dem Namen *Acrylcolloïde* bezeichnen R. Wagner und B. Tollens (3) eigenthümliche gallertartige Stoffe, welchen Sie bei der Bearbeitung der β -Dibrompropionsäure und β -Bromacrylsäure wiederholt begegneten und die auch schon von Münder und Tollens (4) bei der Darstellung des β -dibrompropions. Kaliums und Baryums beobachtet sind. Es sind in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, nach hinlänglichem (bis 14tägigem) Auswaschen brom- und aschenfreie Körper von der Formel $C_3H_4O_3$, die durch Kalilauge gelb gefärbt, durch Säuren, Brom u. s. w. aber nicht verändert werden. Nach gewissen Verschiedenheiten im Aeußeren und dem Verhalten gegen Ammoniak unterscheiden Wagner und Tollens: 1) *α -Acrylcolloïd*, aus β -Dibrompropionsäure und alkoholischer Kalilösung bei zu heftiger Einwirkung entstehend (5) und schon von Münder und Tollens erhalten. Eine nach dem Auswaschen äußerst lockere Gallerte, die getrocknet einen ganz geringen Raum einnimmt und durch Mineralsäuren in weißen Flocken gefällt wird. Löst sich in Ammoniak fast völlig, Salzsäure bewirkt in der optisch inactiven Lösung *keinen* Niederschlag.

(1) Wislicenus, Jahresber. f. 1869, 542. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 585. — (3) Ann. Chem. Pharm. 171, 355. — (4) Jahresber. f. 1873, 547. — (5) Dieser Bericht S. 585 bei der daselbst erwähnten mißglückten Darstellung.

2) β -Acrylcolloid, durch spontane Zersetzung der β -Monobromacrylsäure (1) erhalten, bildet keine glasige (wie α -), sondern eine unregelmässig zusammengeballte poröse Masse. Löst sich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in Flocken gefällt. 3) γ -Acrylcolloid ist im Aeufseren dem β -Acrylcolloid sehr ähnlich und wurde bei der Darstellung des β -Bromacrylsäureäthers beobachtet. Es wird durch concentrirtes Ammoniak gelb gefärbt und schwillt darin nach längerer Zeit zu einer weissen schleimigen Masse auf, die sich nicht in Wasser löst. — Diese Acrylcolloide, welche im Allgemeinen aus Bromacrylsäure $C_3H_3BrO_2$ durch Bromwasserstoffabspaltung entstehen, weshalb man ihre Formel $C_3H_2O_2 + H_2O$ schreiben dürfte, schliessen sich an ähnliche Umwandlungsproducte (2) anderer Allyl- und Acrylverbindungen und besonders an die von Claus (3) aus Dichlorhydrin und Ammoniak erhaltenen gelatinösen Körper an. Sie stehen vielleicht zu gewissen Pflanzenstoffen (Pflanzenschleim u. s. w.) in naher Beziehung.

A. Tupoleff (4) fand, dass sich beim Erwärmen von Brom mit Buttersäure neben *Monobrombuttersäure* stets etwas Dibrombuttersäure bildet, weshalb es zweckmässig ist, diesem Umstande durch einen kleinen Ueberschuss von Brom ($1\frac{1}{4}$ Mol. auf 1 Mol. Buttersäure) Rechnung zu tragen. Die Menge der sich bildenden dibromirten Säure ist aber nicht allein, wie Schneider (5) behauptet, von der Temperatur, sondern auch von der Dauer der Erwärmung abhängig. Erwärmt man (bei 140 bis 150°) so lange, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen, so entsteht nur sehr wenig Dibrombuttersäure; viel dagegen, wenn das Erwärmen bis zur Gelbfärbung fortgesetzt wird. Auf Grund der Angabe von Hell (6) über den Siedepunkt des *Brombuttersäureäthers* analysirte Tupoleff verschiedene innerhalb 171 und 175° (corr. 175 bis 178°) aufgefangene Fractionen, fand aber keine merklichen Unterschiede.

(1) Dieser Bericht S. 585. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 548. — (3) Dasselbe, 688. — (4) Ann. Chem. Pharm. **131**, 248. — (5) Jahresber. f. 1861, 456. — (6) Jahresber. f. 1873, 576; vgl. auch diesen Bericht S. 597.

Nach Seinen gesammten Beobachtungen glaubt Er 174° (corr. 178°) für den Siedepunkt des Aethers halten zu dürfen.

Monobromisobuttersäureäthyläther bildet nach C. Hell und A. Wittekind (1) eine farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und scharfem brennendem Geschmack. Er siedet unter 739.9 mm Druck bei 158 bis 159° und hat bei 0° das spec. Gew. 1.328, bei 19.5° : 1.300, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

A. Steiner (2) erhielt durch Erhitzen gleicher Mol. Chlorkohlensäureäther, Bromessigsäure und Silberstaub in zugeschmolzenem Rohr auf 130° *Bernsteinsäure*. Der Chlorkohlensäureäther nimmt nicht an der nach der Gleichung :



verlaufenden Reaction Theil, sondern zerfällt in Kohlensäure und Aethylchlorid. Als Nebenproduct entsteht eine bromhaltige, übelriechende Flüssigkeit.

E. Bourgoin (3) hat die *Löslichkeit der Bernsteinsäure* bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (4) und graphisch dargestellt. 100 Thl. Wasser lösen :

bei 0°	2.88 Th. Bernsteinsäure	bei 40.5°	15.87 Th. Bernsteinsäure
„ 8.5°	4.22 „	„ 48°	20.28 „
„ 14.5°	5.14 „	„ 78°	60.78 „
„ 27°	8.44 „	„ 100°	120.86 „
„ 35.5°	12.29 „		

A. Saytzeff (5) hat Seine Untersuchung über die Reduction des *Succinylchlorids* ausführlich mitgetheilt. Der früher (6) gegebene Bericht ist danach nur in einigen Punkten zu vervollständigen. Die bei der Reduction angewendete Methode war die bereits (7) beschriebene, nur muß in diesem Falle der Eisessig vor der Zumischung des Succinylchlorids mit Aether

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 820. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 184. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 110; Ann. chim. phys. [5] 1, 569; Compt. rend. 79, 195. — (4) Die gelösten Quantitäten wurden acidimetrisch bestimmt, mit Ausnahme der beiden letzten Fälle. — (5) Ann. Chem. Pharm. 171, 248. — (6) Jahresber. f. 1873, 475. — (7) Jahresber. f. 1870, 426.

verdünnt werden, weil sonst sofort eine Reaction zwischen den beiden ersteren eintritt. Das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf diese Mischung, welches früher (1) für Essigsäurebutylenglycoläther gehalten war, liefs sich durch Behandlung mit Wasser in Bernsteinsäureäthyläther und den in Wasser löslichen *Bernsteinsäurealdehyd* zerlegen. Die verschiedenen Reactionen, durch welche die Natur des letzteren festgestellt wurde, sind alle nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt, verliefen aber, wie die Wägung der erhaltenen Producte bewies, meistens glatt. In Betreff der einzelnen ist nur zu erwähnen, dafs durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf den Aldehyd nicht das Chlorid $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, sondern wahrscheinlich Dichlorbuttersäurealdehyd $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ oder dessen Hydrat ($+ \frac{1}{2}$ Mol. H_2O) entsteht (2). Die *normale Oxybuttersäure* wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° nicht verändert, verhält sich also ebenso, wie nach Wislicenus (3) die Aethylenmilchsäure. Auch der Bernsteinsäurealdehyd zeigt dasselbe Verhalten.

Im weiteren Verfolg Seiner (4) Untersuchung ist E. Bourgoin (5) die Darstellung der *Tribrombernsteinsäure* gelungen. Man erreicht diesen Zweck durch Vergrößerung des Wasserzusatzes. Erhitzt man z. B. 7.7 g Dibrombernsteinsäure mit 3 ccm Brom und 30 g Wasser 21 Stunden lang auf 102 bis 103° , so besteht der Röhreninhalt aus einem festen Product, welches an schwachen erwärmten Alkohol variable Mengen von unveränderter Dibrombernsteinsäure abgibt, während *Tetrabromäthan* (6) zurückbleibt, und aus einer Flüssigkeit, welche *Tribrombernsteinsäure* und *Dibrommaleinsäure* enthält: erstere scheidet sich nach schwachem Concentriren aus und wird von

(1) Jahresber. f. 1871, 417. — (2) Die für Cl und Wasserstoff in dem bei 225 bis 230° siedenden Product erhaltenen Zahlen stimmen zu keiner von beiden Formeln. — (3) Jahresber. f. 1871, 563. — (4) Jahresber. f. 1873, 567. — (5) Bull. soc. chim. [2] 21, 404; Ann. chim. phys. [5] 2, 227; Compt. rend. 78, 1141. — (6) Dasselbe bildet im reinen Zustande schöne Prismen vom Schmelzp. 54.5° .

noch beigemischter Dibrommaleinsäure befreit, indem man sie einige Zeit auf 120° erwärmt. Versucht man, durch längeres und höheres Erhitzen alle Dibrombernsteinsäure in Reaction zu ziehen, so erhält man nur Zersetzungsproducte, d. h. Dibrommaleinsäure und Tetrabromäthan. Weitere Vermehrung der Wassermenge gestattet zwar die Anwendung einer niedrigeren Temperatur, führt aber zu einer noch geringeren Ausbeute. Die *Tribrombernsteinsäure* $C_4H_3Br_3O_4$ bildet dünne, nicht hygroskopische Krystallblätter, die sich in Wasser leichter als die zweifach gebromte Säure lösen (100 Thl. Wasser von 17° lösen 2.04 Thl. Dibrom- und 7.68 Thl. Tribrombernsteinsäure). Bei niedrigerer Temperatur scheidet sie sich mit 2 Mol. Wasser aus. Sie löst sich in Alkohol, wird aber sehr leicht ätherificirt; Aether löst die Säure leicht und hinterläßt sie beim Verdampfen in feinen Krystallen. Sie schmilzt noch nicht bei 180° und verflüchtigt sich unter Zersetzung gegen 200°. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und geben mit Silbernitrat einen in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag; beim Erhitzen verpufft derselbe nicht. Wird Tribrombernsteinsäure mit Wasser über 100° erhitzt, so zerfällt sie in Bromwasserstoff und eine Säure, welche alle Eigenschaften der *Dibrommaleinsäure* $C_4H_2Br_2O_4$ Kekulé's (1) besitzt: $C_4H_3Br_3O_4 = HBr + C_4H_2Br_2O_4$. Bei der Einwirkung von Brom liefert diese Kohlensäure und Tetrabromäthan: $C_4H_2Br_2O_4 + Br_2 = 2CO_2 + C_2H_2Br_4$. Dadurch erklärt sich das Auftreten von Dibrommaleinsäure und von Tetrabromäthan bei der Darstellung der Tri- und auch der Dibrombernsteinsäure.

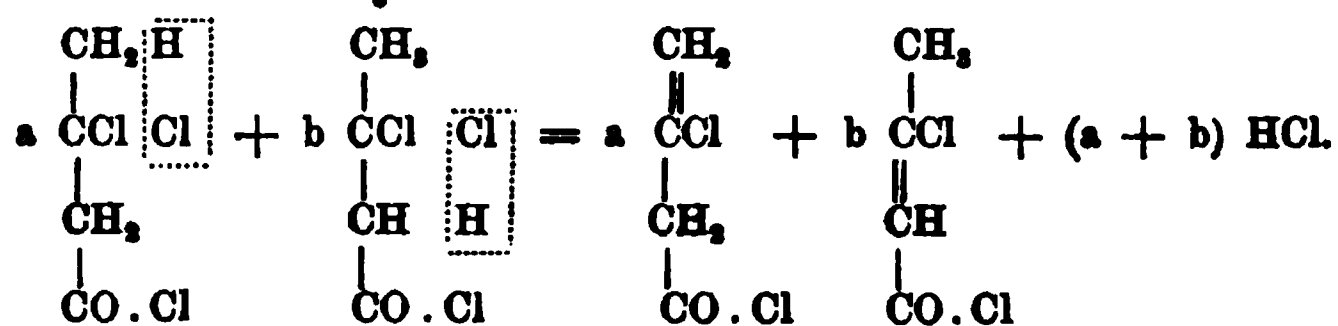
Die *Constitution der Crotonsäuren* ist der Gegenstand zweier Untersuchungen gewesen. W. Hemilian (2) studirte die aus der festen, bei 71° schmelzenden Crotonsäure, welche aus β -Oxybuttersäure nach Wislicenus (3) dargestellt war, durch Ad-

(1) Jahresber. f. 1864, 375. — (2) Ann. Chem. 174, 322; Deutsch. eh. Ges. Ber. 1874, 297 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1869, 535. Es ist nicht nöthig, freie β -Oxybuttersäure anzuwenden, sondern es wird deren Natriumsalz

dition von Jod- und Bromwasserstoff entstehenden Jod- und Brombuttersäuren. In beiden Fällen wird ein Gemisch zweier substituierter Säuren erhalten. Erwärmt man Crotonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten groÙe, in Wasser unlösliche, rhombische Krystalle von *Jodbuttersäure* absetzen. Diese wurden mit wässriger Kalilösung unter zeitweisem Zusatz von Aetzkali so lange gekocht, bis die Flüssigkeit alkalisch blieb, und die entstandene Oxysäure in das Zinksalz übergeführt. Auf successiven Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung desselben schieden sich mehrere Krystallisationen von α -oxybutters. Zink $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ aus, während die letzte Mutterlauge zu einem amorphen Firnis eintrocknete, welcher bei 120° der Formel des β -oxybutters. Zinks $(C_4H_7O_3)_2Zn$ entsprach. Das auf analoge Art erhaltene Gemisch von *Brombuttersäuren* führte Hemilian nach Seinem (1) Verfahren in Sulfosäuren über. Die Trennung derselben geschah in der Form der Baryumsalze durch fractionirte Krystallisation und partielle Fällung mit Alkohol. Die aus dem α -sulfobutters. Baryum $C_4H_6SO_5Ba + 2H_2O$ abgeschiedene Säure (2) wurde noch durch Ueberführung in das Calciumsalz $C_4H_6SO_5Ca + 2H_2O$ identificirt. Das β -sulfobutters. Baryum (2) entsprach, da es nicht ganz rein erhalten werden konnte, nur annähernd der Formel $C_4H_6SO_5Ba + H_2O$. Das gleichzeitige Entstehen der Säuren der α -Reihe $CH_3-CH_2-CHR-COOH$ und der β -Reihe $CH_3-CHR-CH_2-COOH$ aus der festen Crotonsäure aus β -Oxybuttersäure beweist für diese die von Kekulé (3) aufgestellte Strukturformel $CH_3-CH=CH-COOH$, da eine Säure von der Formel $CH_2=CH-CH_2-COOH$ nur β - und γ -($CH_2R-CH_2-CH_2-COOH$), dagegen keine α -Derivate liefern kann. Dieselbe Formel besitzt auch die Crotonsäure aus Allylcyanid, sowie aus Croton-

direct mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es geht dann zuerst eine wässrige Lösung von Crotonsäure, später die reine Säure über. — (1) Jahresber. f. 1873, 648. — (2) Dasselbst, 655. — (3) In der Jahresber. f. 1869, 506 besprochenen Abhandlung.

aldehyd, da beide nach den Untersuchungen von Kekulé (1) mit jener identisch sind. Die von Geuther (2) erhaltene und als Quartenyl- oder *Isocrotonsäure* bezeichnete flüssige, bei 172° siedende Crotonsäure müßte demnach die zweite Formel $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ besitzen, womit jedoch ihr Verhalten beim Schmelzen mit Kalihydrat in Widerspruch steht, denn hierbei entsteht wie aus der festen Crotonsäure nur Essigsäure. Hemilian fand nun die einfache Erklärung dieses Widerspruchs darin, daß die flüssige Crotonsäure durch Einwirkung der Wärme in die feste Modification übergeht. Partiell erfolgt diese Umwandlung bei jeder Destillation, vollkommen bei vierstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170 bis 180°. Man muß hier also dieselbe Verschiebung der Wasserstoffatome annehmen, wie sie von Kekulé und Rinne (3) für den Uebergang des Allyljodids in Allylcyanid nachgewiesen ist. Ein experimenteller Beweis für die Constitution der Isocrotonsäure wird bei ihrer leichten Veränderlichkeit kaum zu ermöglichen sein, wenigstens führte ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat in der Kälte ebenfalls zu Essigsäure, neben welcher noch Kohlensäure und Oxalsäure, aber nicht Malonsäure und Propionsäure nachgewiesen wurden. — Für die gleichzeitige Bildung der beiden isomeren Chlorcrotonsäuren Geuther's oder vielmehr ihrer Chlortüre giebt Hemilian die leicht verständlichen Gleichungen :



C. Hell und E. Lauber (4) suchten die Synthese der festen *Crotonsäure* von α -*Monobrombuttersäureäther* (5) ausgehend

(1) Jahresber. f. 1870, 668. — (2) Jahresber. f. 1871, 575. — (3) Jahresber. f. 1873, 326. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 560. — (5) Hell

zu verwirklichen. In der That wurde durch Eintropfen dieses bei 172° siedenden Aethers in eine noch warme alkoholische Kalilösung eine Crotonsäure erhalten, deren bei 175 bis 185° übergehender Antheil nach wiederholtem Fractioniren bei 180 bis 182° siedete und in der Kälte erstarrte. Die abgepressten Krystalle schmolzen, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, bei 72° (1), das Bleisalz krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in den von Claus (2) beschriebenen glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, beim Erkalten der heißen Lösung dagegen in Blättchen. Die Entstehung aus α -Brombuttersäure ist ein neuer Beweis für die Formel $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$ der festen Crotonsäure; neben derselben bildet sich in geringerer Menge eine nicht erstarrende, bei etwa 212 bis 220° siedende ölige Flüssigkeit, welche α -Aethyloxybuttersäure $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(OC}_2\text{H}_5\text{).COOH}$ zu sein scheint.

A. Vogel (3) fand in käuflicher *Weinsäure* 0.06 Proc., in *Traubensäure* 0.2 Proc. Aschengehalt. Vor einer langen Reihe von Jahren waren die betreffenden Zahlen 0.6 und 1.5 Proc., so daß das Verhältniß anscheinend dasselbe geblieben, der absolute Gehalt aber in Folge der vervollkommeneten Fabrikation gesunken ist.

A. Werigo und Tanatar (4) sind bei der Fortsetzung der von Werigo, Okulitsch und Werner (5) angefangenen Untersuchung über die *Chloranhydride der Glycerinsäure* zu dem

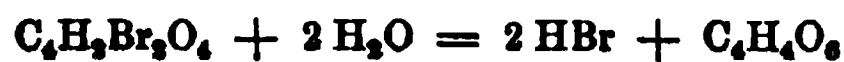
knüpft mit Bezugnahme auf die Angaben Tupoleff's (dieser Bericht S. 591) über den Siedepunkt des genannten Aethers hieran Bemerkungen über die Genauigkeit thermometrischer Angaben, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. — (1) Wurde „die rohe oder auch die zweimal aus Wasser umkrystallisirte Säure bloß durch Pressen zwischen Papier getrocknet“, so schmolz sie constant bei 60°. Da es nicht ganz klar ist, ob Hell und Lauber unter „roher“ Säure die noch nicht fractionirte verstehen, so bleibt die Zulässigkeit einer nahe liegenden Erklärung (vgl. den vorstehenden Artikel, Isocrotonsäure) für dieß abweichende Verhalten vorläufig fraglich. — (2) Jahresber. f. 1864, 337. — (3) N. Rep. Pharm. 33, 728. — (4) Ann. Chem. 174, 367. — (5) Jahresber. f. 1873, 550.

Resultat gekommen, daß, wie schon vermuthet, die β -Chlorpropionsäure von Wichelhaus (1) und deren Aether nicht existiren. Wichelhaus (2) giebt an, aus der β -Chlorpropionsäure Bernsteinsäure erhalten zu haben. Um nun dem Einwande zu begegnen, daß neben der aus Dichlorpropionsäure entstehenden Chloracrylsäure (3) doch noch eine β -Chlorpropionsäure in den aus Glycerinsäure mittelst Phosphorchlorid erhaltenen Producten existire, die sich in ihren Eigenschaften so nahe an die Chloracrylsäure anschliesse, daß sie erst durch die Einführung der Carboxylgruppe unterschieden werden könne, haben Werigo und Tanatar sowohl reinen Dichlorpropionsäureäther, als auch die bei 150° siedenden ätherischen Producte der genannten Reaction unterworfen. Beide Substanzen verhielten sich in mehreren Versuchen, deren jeder mit mindestens 50 g angestellt wurde, vollständig gleich. In dem durch Behandeln mit wässriger oder schwach alkoholischer Cyankaliumlösung und darauf folgendes Kochen mit Aetzkali erhaltenen Product konnte nur *Fumarsäure* und *optisch-inactive Aepfelsäure* aufgefunden werden, aber keine Bernsteinsäure. Die Fumarsäure wurde durch Vergleichung mit aus Aepfelsäure dargestellter Fumarsäure und durch Analyse des Silbersalzes, die Aepfelsäure durch Vergleichung mit inactiver Aepfelsäure, die aus gewöhnlicher nach Pasteur (4) bereitet war und durch Analyse des Blei- und Silbersalzes identificirt. Die Alkalisalze der letzteren Säure sind leicht löslich, krystallisiren schwer und werden durch Alkohol als amorphe flockige Niederschläge gefällt; ebenso das Kupfer- und Nickelsalz. Die wässrige Lösung des Zinksalzes trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Abkühlen wieder klar. Die Blei-, Silber- und Quecksilbersalze sind fast unlöslich in Wasser, die beiden letzten werden dadurch leicht zersetzt.

Im Gegensatz zur Monobrommaleinsäure (5) ist nach E. Bourgoïn (6) die *Dibrommaleinsäure* (7) sehr beständig.

(1) Jahresber. f. 1867, 399. — (2) Dasselbst, 461. — (3) Jahresber. f. 1873, 550. — (4) Jahresber. f. 1851, 391. — (5) Bourgoïn, Jahresber. f. 1873, 571. — (6) Bull. soc. chim. [2] 33, 443; Compt. rend. 79, 1058. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 593.

Sie kann ohne Veränderung destillirt oder anhaltend mit feuchtem Silberoxyd gekocht werden. Ebenso wird ihr Silbersalz selbst bei 120° von Wasser nicht verändert. Erhitzt man jedoch die Säure oder das Silbersalz mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150°, so geht sie nach der Gleichung :



in *Dioxymaleinsäure* über. Bei Anwendung des Silbersalzes erhält man nach dem Neutralisiren der vom Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von *dioxymaleins. Silber* $\text{C}_4\text{H}_2\text{Ag}_2\text{O}_6$, der sich in Ammoniak, in Salpetersäure und auch in viel Essigsäure löst und beim Erhitzen ohne Detonation zersetzt. Die aus demselben vermittelt Schwefelwasserstoff dargestellte Säure bildet farblose Krystalle von sehr saurem, weinsäureähnlichem Geschmack, löslich in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Die Dioxymaleinsäure steht zur Weinsäure in derselben Beziehung, wie die Oxymaleinsäure (1) zur Aepfelsäure und die Maleinsäure zur Bernsteinsäure.

Der genaueren Beschreibung der Darstellung der *Trimethylessigsäure* (2) hat A. Butlerow (3) nunmehr die ihrer physikalischen Eigenschaften, ihrer Salze und sonstigen Derivate folgen lassen. Die hiernach sich ergebende Identität der Trimethylessigsäure mit Friedel und Silva's (4) *Pivalinsäure* wurde noch weiter durch directe Vergleichung mit der aus Pinalin durch Oxydation erhaltenen Säure bestätigt. Die reine Trimethylessigsäure siedet unter dem Normaldruck von 760 mm bei 163·7 bis 163·8° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und schmilzt bei 35·3 bis 35·5°. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten vollständig, scheidet jedoch zuvor in ihrem Innern eine große Menge von Gas-(Luft-?)bläschen aus. Später tritt noch

(1) Bourgoin, Jahresber. f. 1873, 571. — (2) Jahresber. f. 1873, 573.
— (3) Ann. Chem. 173, 355; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 728 (Corresp.). —
(4) Jahresber. f. 1873, 575.

eine weitere Veränderung ein, indem sich in der halbdurchsichtigen Masse hier und da weisse Punkte bilden, die sich rasch vermehren und die Durchsichtigkeit der Masse noch vermindern. Kühlt man die Säure bis gegen 0° ab, so wird sie vollständig weiss und undurchsichtig und scheint nun aus seideartigen Nadeln zu bestehen; nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nimmt sie wieder ihren ursprünglichen Zustand an. In beiden Formen ist die Säure nach Versuchen von Eroféew ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, also regulär krystallisirt; dasselbe giebt Friedel von Seiner Säure an. Das spec. Gewicht der Trimethyleessigsäure bei $+50^{\circ}$ ist 0.905; der Ausdehnungscoëfficient für 1° ist 0.00112 zwischen 50 und 70° und 0.00120 zwischen 75 und 100° . Aus dem ersteren Werthe berechnet sich die Dichte der flüssigen Säure bei 0° zu 0.944. Die aus Pinakolin dargestellte Säure siedete nach der Reinigung durch das Zinksalz bei 163.5° und schmolz bei 33° . Beim Erstarren zeigte sie die oben beschriebenen Erscheinungen. Die *Salze der Trimethyleessigsäure* sind fast alle mehr oder weniger in Wasser und Alkohol löslich; mit wenigen Ausnahmen (saures Kaliumsalz) werden sie von Wasser nur schwierig benetzt. Manche verlieren einen Theil der Säure beim Sieden ihrer Lösungen. *Kalisalze.* Fügt man zu Trimethyleessigsäure nach und nach eine concentrirte Lösung von kohlen. oder caustischem Kali, so gesteht die Flüssigkeit bei einem gewissen Sättigungsgrade zu einem dicken Krystallbrei des *sauren Salzes* $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O_2$ oder vielleicht $C_5H_9KO_2 + C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_9(OK)(O \cdot C_5H_9O)_2$ (1). Es bildet, zwischen Papier abgepresst, eine leichte verfilzte Masse feiner langer Nadeln, verliert über Schwefelsäure oder bei 100° freie Säure, löst sich in wenig Wasser beim Erwärmen auf, wird aber durch eine grössere Menge von Wasser zersetzt, indem sich die freie Säure auf der Oberfläche abscheidet. Das *neutrale Kalisalz* ist viel leichter löslich als das saure und krystallisirt schwierig in

(1) Vgl. Lescoeur, dieser Bericht S. 558.

kleinen Nadeln. Beim schnellen Eindampfen wird die Lösung gelatinös. Es löst sich auch in Alkohol. Geschmolzen gleicht es dem geschmolzenen essigs. Kali. Die *Natronsalze* krystallisieren leichter als die Kalisalze, das *sauere* in langen glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, das *neutrale* in langen flachen Prismen. Letzteres hat die Formel $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$, verwittert an der Luft und verliert sein Wasser über Schwefelsäure vollständig. Das *Ammoniak Salz* ist leicht löslich und krystallisiert in dendritischen perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimiert leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das *Barytsalz* ist schon beschrieben (1), das *Strontiansalz* $(C_5H_9O_2)_2Sr + 5H_2O$ bildet lange seidenglänzende, sternförmig gruppierte Prismen, die leicht verwittern. *Calciumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Im Aussehen dem vorigen gleich. Ziemlich löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Es verliert über Schwefelsäure $4H_2O$, das letzte Mol. erst bei 100° . Bei starkem Erhitzen giebt es ein weisses Sublimat (s. unten). *Magnesiumsalz* $(C_5H_9O_2)_2Mg + 8H_2O$ krystallisiert in grossen dünnen Tafeln, die nach den Messungen von E r o f é e w dem rhombischen System angehören. Axenverhältnisse $a : b : c = 1 : 0.9227 : 2.4974$. Beobachtete Formen $OP, \infty \bar{P} \infty, P, \bar{P} \infty, 2\bar{P} \infty$. Winkel $OP : P = 105^\circ 11'$, $OP : \bar{P} \infty = 111^\circ 49'$. Vorherrschend entwickelt die basische Endfläche, parallel welcher sehr ausgesprochene Spaltbarkeit. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Beim Erhitzen wird die Lösung trübe, indem das Salz etwas Säure verliert. Trocken erhitzt giebt es unter Entweichen von Kohlensäure ein zartem Flaum ähnliches, weisses, krystallinisches Sublimat, das sich leicht in Wasser löst und aus der Lösung wieder krystallisiert; dasselbe ist vielleicht eine tertiäres Dibutylketon. Das *Zinksalz*, lufttrocken $(C_5H_9O_2)_2Zn + H_2O$, über Schwefelsäure wasserfrei, wird durch doppelte Zersetzung erhalten und scheidet sich bei Anwendung concentrirter Salzlösungen sogleich als weisses Krystallpulver, bei Anwendung verdünnter erst nach einiger Zeit in grossen glänzen-

(1) Jahresber. f. 1872, 518.

den Schuppen aus, ebenso beim freiwilligen Verdunsten der kalt bereiteten wässerigen Lösung. Letztere (welche bei 20° etwa 1·7 Proc. wasserfreies Salz enthält) wird beim Erhitzen trübe und allmählich vollkommen steif durch Ausscheidung eines durchscheinenden basischen Salzes (das heiss abfiltrirt annähernd der Formel $C_5H_9(ZnOH)O_2$ entspricht); beim Erkalten wird die Masse wieder flüssig und klar. Das *Cadmiumsalz* ist viel leichter löslich als das Zinksalz und krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *neutrale Bleisalz* $(C_5H_9O_2)_2Pb$ wird durch doppelte Zersetzung als ein je nach der Concentration der Lösungen mehr oder minder krystallinischer Niederschlag erhalten und krystallisirt aus der kalten wässerigen Lösung im Vacuum in kurzen Prismen, aus kochendem Aethyljodid, welches nicht darauf einwirkt, in feinen Nadeln. Löst sich auch, obwohl schwierig, in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich klar nur bei Zusatz von etwas Säure. Die wässerige Lösung scheidet beim Erhitzen oder Eindampfen ein *basisches Salz* $C_5H_9(PbOH)O_2 + 2(C_5H_9O_2)_2Pb$ in krystallinischen Häuten aus. Dasselbe Salz bleibt auch bei der Behandlung des neutralen mit kaltem Wasser zurück. Lässt man das neutrale Salz mit viel Wasser kochen, so hinterbleibt ein weißes Pulver, welches von Wasser schwer benetzt wird und basische Salze von noch höherem Bleigehalt enthält. Ein *saures Bleisalz* wird erhalten, wenn man Trimethylessigsäure mit Wasser und wenig Bleioxyd oder auch mit etwas neutralem oder basischem Bleisalz erhitzt. Es bildet weisse, seideartige Nadeln, lufttrocken $(C_5H_9O_2)_2Pb + C_5H_{10}O_2$, welche über Schwefelsäure etwas Säure verlieren. Dieselben Bleisalze lieferte die aus Pinakolin dargestellte Säure. Das *Silbersalz* ist schon früher (1) beschrieben. Das *Kupfersalz* (2) krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grossen, fast schwarzgrünen Prismen, die an der Luft rasch verwittern und grünlichblau werden. Beim Erhitzen giebt es (ebenso das neutrale Bleisalz) ein zartes weißes Sublimat, das nur Spuren von Kupfer enthält

(1) Jahresber. f. 1872, 518. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1878, 574 u. 575.

und wahrscheinlich mit dem aus anderen trimethylelessigs. Salzen entstehenden identisch ist. Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein weißer Niederschlag, der sich selbst in kochendem Wasser (unter partieller Zersetzung) schwer löst und daraus beim Erkalten in feinen weißen Nadeln krystallisirt. Das *Quecksilberoxydsalz* ist viel löslicher als das vorige. Aus der durch Kochen der Säure mit Wasser und Quecksilberoxyd bereiteten Lösung krystallisirt es in flachen Nadeln. Das *Eisenoxydsalz* ist ein weißer, sich rasch färbender, das *Eisenoxydsalz* ein röthlich-gelber Niederschlag. *Trimethylelessigsäuremethylether*, aus dem Bleisalz durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100° dargestellt, ist eine farblose, bei 100 bis 102° siedende, bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Der *Aethylether*, auf analoge Art erhalten, siedet übereinstimmend mit der Angabe Friedel's bei 118.5° unter 760 mm Druck. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0.875. *Tertiärer Butylether* $C(CH_3)_3CO \cdot O \cdot C(CH_3)_3$ wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit tertiärem Butyljodid dargestellt und bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom Siedep. 134 bis 135° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und schwachem aromatischem Geruch. Er bleibt noch bei — 20° flüssig (1), wird von Barytwasser und sehr concentrirter Kalilauge selbst bei 100° nicht verändert, durch alkoholisches Kali und concentrirte Jodwasserstoffsäure dagegen leicht verseift. *Trimethylacetylchlorid* C_6H_9OCl wird erhalten, indem man in 1 Mol. Trimethylelessigsäure allmählich 1 Mol. Phosphorchlorid einträgt, dann noch 2 Mol. trockenes trimethylelessigs. Kali zusetzt und aus dem Paraffinbad destillirt. Das über etwas trockenes Kalisalz rectificirte Product spaltet sich beim Fractioniren in einen größeren, bei 105 bis 106° siedenden und einen kleineren Theil ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ jenes), welcher bei 106 bis 195° übergeht. Ersterer ist das reine Chlorid, eine farblose, stechend riechende

(1) Auch eine Mischung äquivalenter Mengen von Trimethylelessigsäure und Trimethylcarbinol bildet eine, bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, wiewohl beide Componenten bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind.

Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und sich damit nur langsam zersetzt; letzterer ein Gemisch von Chlorid mit Anhydrid, welches man zweckmässig zur Darstellung von *Trimethylelessigsäureanhydrid* verwendet, indem man es mit einem Ueberschuss von trimethylelessigs. Kali mehrere Stunden in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt. Das Anhydrid ist ein farbloses, bei etwa 190° siedendes Oel, von schwachem Geruch und leichter als Wasser. Es wird bei -20° noch nicht fest. Wasser und verdünnte Kalilauge wirken kaum darauf ein, concentrirte Kalilauge aber nach gelindem Erwärmen unter heftiger Reaction. Durch wässriges Ammoniak wird das Anhydrid nur langsam zersetzt, durch alkoholisches dagegen sehr energisch. Beim Abkühlen scheidet sich *Trimethylacetamid* $C_5H_9O.H_2N$ in weissen glänzenden Blättchen aus. Dasselbe löst sich auch in heissem Wasser leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung bilden sich grosse, durchsichtige, rechtwinkelige Tafeln. • Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht das Amid in Nitril über.

A. v. Grote und B. Tollens (1) haben über die schon erwähnte (2) Säure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker entsteht, Näheres mitgetheilt. Sie nennen dieselbe *Levulinsäure*, da es von den beiden beim Kochen des Zuckers mit verdünnter Schwefelsäure zunächst entstehenden Zuckerarten die Levulose ist, aus welcher sie sich bildet. Zur Darstellung der Levulinsäure kocht man in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben acht Tage lang ein Gemisch von 400 g Zucker, 400 g Schwefelsäure und 4300 g Wasser, indem man sich zum Erhitzen eines Bades von gesättigter Kochsalzlösung bedient. Die Lösung wird von ausgeschiedenen schwärzlichen Huminsubstanzen abfiltrirt, mit Bleioxyd und Kreide gesättigt,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1875; Ann. Chem. **175**, 181. —

(2) Jahresber. f. 1873, 577.

dann mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum dünnen Syrup eingedampft, wobei sich noch Gyps abscheidet. Der Syrup wird mit dem 3- bis 4-fachen Volum 80 bis 90 procentigem Alkohol vermischt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag von Gyps und *ameisens. Kalk* — Mulder's (1) *apoglucins. Kalk* — ausgefällt wird; das Filtrat liefert nach hinlänglichem Concentriren eine Krystallisation von levulins. Kalk, welcher nach dem Waschen mit 90 procentigem Alkohol und Abpressen durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein und weiss erhalten wird. Aus diesem Salz wird die freie Säure durch Oxalsäure abgeschieden (2). Die *Levulinsäure* $C_6H_8O_6$ wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade als dicke, schwach gelbliche und fast geruchlose, sehr saure Flüssigkeit erhalten, die gegen 260° fast unzersetzt siedet und in einer Kältemischung zu grossen Krystallblättern erstarrt, welche bei $+11^\circ$ wieder schmelzen. Sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und ist optisch völlig inactiv. Brom ist ohne nennenswerthe Einwirkung und auch bei 3 tägigem Kochen mit der 20fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure wird sie nicht wesentlich verändert; die bei ihrer Darstellung auftretenden huminartigen Stoffe müssen daher direct aus Levulose entstehen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_7O_6K$ wird durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als warzige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, wasserfreie, höchst zerfliessliche Masse erhalten. Das *Ammoniumsalz* bildet Nadelchen, das *Baryumsalz* konnte bis jetzt nicht in Krystallen, sondern nur als Gummi dargestellt werden. Das *Calciumsalz* $(C_6H_7O_6)_2Ca + 2H_2O$ ist sehr löslich und krystallisirt langsam in seideglänzenden, bis 1 cm langen Nadeln, die bei 100° schmelzen und den grössten Theil ihres Wassers verlieren, den Rest jedoch erst bei 130 bis 140° . Das *Zinksalz* $(C_6H_7O_6)_2Zn$ (3)

(1) J. pr. Chem. 1840, 21, 229. — (2) Zum Nachweis der Levulinsäure empfehlen Grote und Tollens noch ein etwas anderes Verfahren, bei welchem zuerst das Baryum-, dann das Zinksalz dargestellt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — (3) Die Formel in Jahresber. f. 1873, 577 ist hiernach zu corrigiren.

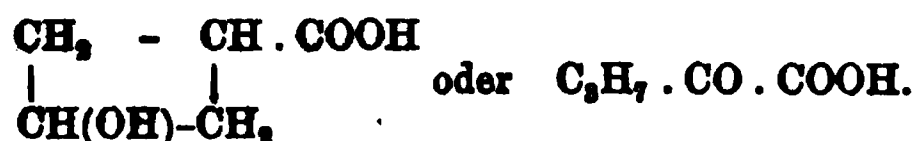
krystallisirt in wasserfreien silberglänzenden Nadeln und Blättchen, welche unter dem Mikroskop sich ebenfalls in Nadelchen auflösen. Es ist in Wasser und Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich und bildet syrupdicke Lösungen. Absoluter Alkohol löst es schwer. Das *Silbersalz* $C_6H_7O_6Ag$ ist das charakteristischste. Es fällt als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen eines löslichen levulins. Salzes mit Silbernitrat. Erhitzt man nun zum Kochen, so löst es sich bei genügendem Wasserezusatz auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen rhombischen Blättchen aus, deren stumpfer Winkel im Mittel 99.1° beträgt und deren scharfer Winkel so weit abgestumpft ist, daß die Blättchen als schmale Sechsecke erscheinen. Die Art der Darstellung schließt jede Verunreinigung durch ameisens. Silber aus. — Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daß Levulinsäure beim Behandeln von Traubenzucker mit Schwefelsäure *nicht* oder doch nicht in nachweisbarer Menge entsteht, dagegen aus *Inulin*, welches beim Kochen mit Schwefelsäure zuerst in Levulose übergeht und dieser wegen der größeren Garantie der Reinheit vorgezogen wurde. Die Levulinsäure entsteht sonach aus der Levulose und ihre Bildung aus Rohrzucker läßt sich durch die Gleichung :



veranschaulichen. Der gleichzeitig entstehende Traubenzucker ist in der Mutterlauge des levulins. Kalks enthalten und kann daraus gewonnen werden. Mulder hatte aus dieser Mutterlauge durch Behandeln mit Kalk das sog. neutrale Kalksalz der *Glucinsäure* (Sein saurer glucins. Kalk ist mit dem levulinsäuren identisch) erhalten. Die im Gegensatz zu letzterem sämtlich amorphen Salze der Glucinsäure sind später noch von Rochleder und Kawalier (1) und von H. Reichardt (2) untersucht worden. Grote und Tollens wiesen nach, daß der sog. neutrale glucins. Kalk in keiner Beziehung zum levulins. Kalk steht, sondern bei der von Mulder beobachteten Bildung

(1) Jahresber. f. 1858, 257. — (2) Jahresber. f. 1870, 848.

erst durch Einwirkung des Kalks auf den in der Mutterlauge enthaltenen Traubenzucker entsteht. Der in dieser Mutterlauge noch vorhandene levulins. Kalk wird hierbei nicht verändert, kann vielmehr nach Abscheidung des Traubenzuckers in Form von glucins. Kalk durch Alkohol mit Leichtigkeit gewonnen werden. Ihre Analysen des glucins. Kalks (welchen Namen Sie für die durch Kalk entstehende Säure beibehalten) kommen den von Peligot (1) gefundenen Zahlen nahe, weniger den Mulder'schen und gar nicht denen von Reichardt. Die Constitution der Levulinsäure kann, bevor weitere Versuche vorliegen, entweder als analog der der Brenzschleimsäurederivate (2) mit ringförmiger Kohlenstoffbindung, oder entsprechend der Brenztraubensäure aufgefaßt werden, deren Homologes die Levulinsäure dann wäre :



Die Reduction der *Trichlorangelactinsäure* (3) verläuft, wie A. Pinner (4) fand, anders als die der Trichlormilchsäure (5), nämlich ohne Wasserabspaltung, also unter Bildung von *Monochlorangelactinsäure* $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_3$. Man erhält dieselbe durch Behandlung von Trichlorangelactinsäure mit granulirtem Zink, Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Aethers in kurzen dicken Prismen, die bei 140° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

A. Tupoleff (6) theilt Seine (7) Versuche über *Aethylmalonsäure* ausführlicher mit und erwähnt dabei noch das in Wasser schwer lösliche *Silbersalz* $\text{C}_5\text{H}_6\text{Ag}_2\text{O}_4$, sowie ein schwer lösliches *Kupfersalz*, welches beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes als krystallinisches Pulver ausfällt.

F. Meilly (8) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *Itaconsäure*. Man destillirt je 120 bis 130 g gröblich

(1) Ann. chim. phys. [2] 37, 154 (1838). — (2) Limpricht, Jahresber. f. 1869, 548. — (3) Jahresber. f. 1872, 505. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 589. — (5) Dieser Bericht S. 586. — (6) Ann. Chem. Pharm. 171, 243. — (7) Jahresber. f. 1873, 578. — (8) In der S. 609 angeführten Abhandl.

zerstoßener Citronsäure aus flachen Retorten, welche gerade bis zum Halse von dieser Quantität angefüllt werden, so schnell ab, als es das Schäumen der Masse erlaubt, trennt das ölige Destillat *möglichst vollständig* vom Wasser (1) und überläßt es an der Luft der Krystallisation. Diese tritt gewöhnlich im Laufe einer Nacht ein. Die Krystalle werden mit dem Aspirator abgesaugt, geprefst und umkrystallisirt. Das ölige Filtrat liefert nach 4stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150° noch namhafte Mengen von Itaconsäure. Die gesamte Ausbeute beträgt etwa 15 Proc. der angewandten Citronsäure.

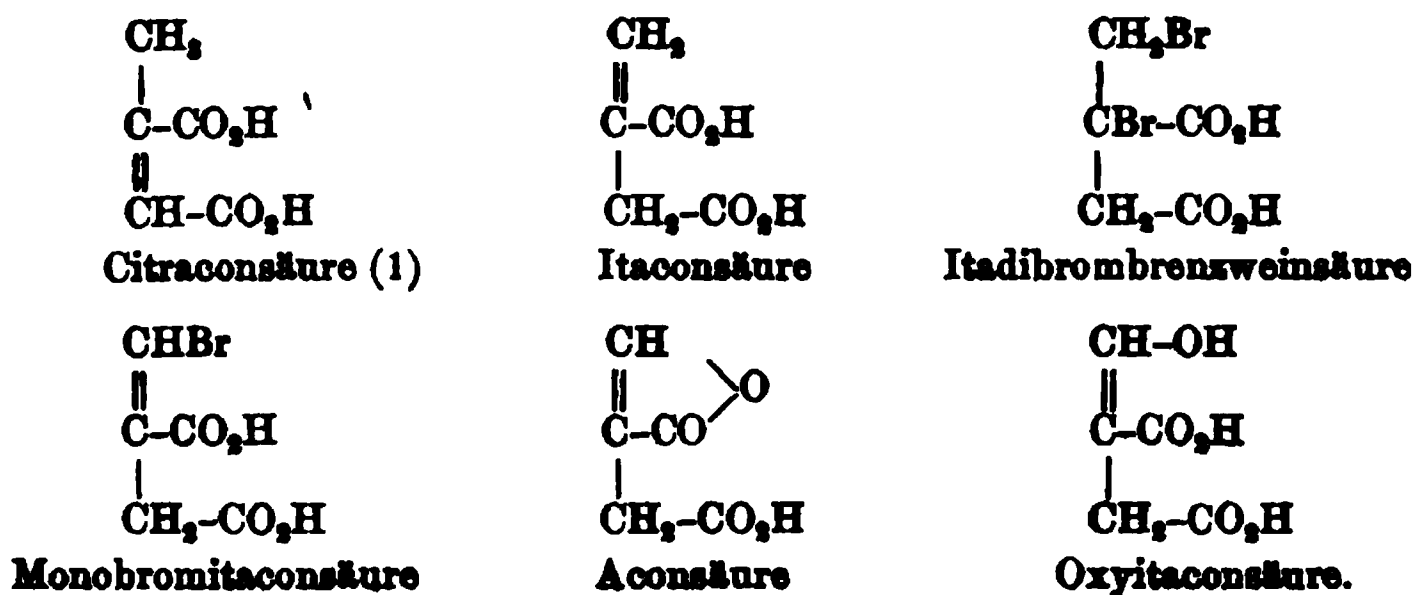
G. A. Barbaglia (2) versuchte ohne Erfolg die Synthese der Tricarballylsäure durch Addition von *Cyanwasserstoff* zu *Itaconsäure* und Ueberführen der Cyangruppe in Carboxyl. Durch 15stündiges Erhitzen gleicher Theile Itaconsäure und wasserfreier Blausäure auf 140 bis 150° wurde eine braune Flüssigkeit erhalten, welche zur Verdunstung der freien Blausäure an der Luft stehen blieb. Durch Destillation der rückständigen syrupartigen Masse wurde bei 200 bis 220° ein dunkelrothes Oel erhalten, das allmählich zu Krystallen von *Citraconsäure* erstarrte. (Schmelzp. nach dem Umkrystallisiren 88 bis 89°.) Beim Erhitzen des Syrups mit Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre auf 120° resultirte *Itaconsäure* (Schmelzp. 160 bis 161°). Nach dem Kochen des Syrups mit concentrirter Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, welche fast eine Woche dauerte, wurde endlich durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether *Mesaconsäure* (Schmelzp. 202°) erhalten. Barbaglia ist der Ansicht, daß die syrupförmige Masse in der That das vorerwähnte Additionsproduct enthalten habe, da sie beim Erwärmen Blausäure, beim Behandeln mit Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Ammoniak entwickelte.

(1) Bei Gegenwart von Wasser krystallisirt oft statt Itaconsäure Citraconsäure aus. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 465.

Aus der ausführlicheren Abhandlung von F. Meilly (1) über die *Aconsäure* (2) ist dem früher Mitgetheilten nur Weniges hinzuzufügen. Zur Darstellung der Aconsäure kocht man 1 Mol. *Dibrombrenzweinsäure* (3) in möglichst concentrirter Lösung mit 1 Mol. kohlen. Natron und setzt dann während des Kochens allmählich noch $\frac{1}{2}$ Mol. kohlen. Natron mit der Vorsicht zu, daß der Neutralisationspunkt nicht überschritten wird. Ist dieser erreicht, so kocht man noch einmal auf, wobei sich gewöhnlich wieder saure Reaction einstellt, filtrirt und dampft in gelinder Wärme zur Krystallisation ein. Die richtig gesättigte Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, während ein Ueberschuß von Alkali, der stets zur Bildung eines öligen Zersetzungsproductes der Aconsäure Veranlassung giebt, eine gelbe Färbung hervorruft. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das acons. Natron in dünnen Blättern, die durch Umkrystallisiren leicht farblos erhalten werden. Die *Aconsäure* bildet nach Messungen von Groth rhombische Krystalle der Combination $p = \infty P$ und $o = P$. Winkel $p : p = 119^{\circ}45'$, $o : o = 139^{\circ}26'$ (stumpfe Polkante) und $105^{\circ}26'$ (scharfe Polkante). Sie schmilzt bei 164° (4). Das *Barytsalz*, früher als feine Nadeln beschrieben, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nur unvollständig als voluminöser Niederschlag gefällt, der auf dem Filter zur dünnen Haut zusammentrocknet. Das alkoholische Filtrat hinterläßt beim Abdampfen den bedeutend größeren Theil des Barytaconats als schwach gelblich gefärbte, leicht zerreibliche Masse, die bei 150° noch 10.9 Proc. Wasser verliert. Das acons. *Kupfer* wird beim Verwittern nicht schmutziggrün, sondern hellblau. — Die in der vorläufigen Mittheilung als noch unsicher hingestellte *Oxyitaconsäure* darf nach den Analysen des *Barytsalzes* $C_5H_4BaO_5$ und des *Silbersalzes* $C_5H_4Ag_2O_5$ als hinlänglich sichergestellt betrachtet werden. — Bezüglich der

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 153. — (2) Jahresber. f. 1873, 586. — (3) Die Darstellung derselben geschah genau nach der Vorschrift von Kekulé (Jahresber. f. 1861, 371) aus Itaconsäure. — (4) Die in den vorjährigen Bericht übergegangene Angabe 154° beruht auf einem Druckfehler.

theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren Meilly die nachstehenden Formeln aufstellt, muß auf die Abhandlung verwiesen werden.



Die von T. Morawski (2) aus der *Monochlorcitramalsäure* erhaltene vermeintliche *isomere Citronsäure* hat sich bei genauerer Untersuchung (3) als *Oxycitraconsäure* erwiesen. Dieselbe entsteht schon beim Kochen des Monochlorcitramalsäureäthers, der freien Säure oder ihres Baryumsalzes mit überschüssigem Barythydrat neben einer zweiten Säure, welche mit der *Citraweinsäure* von Carius (4) identisch ist. Letztere bildet sich allein, wenn neutrales *monochlorcitramals. Baryum* mit Wasser gekocht wird. In beiden Fällen entstehen als Nebenproducte Aceton und Kohlensäure, so daß für die Zersetzung in neutraler Lösung wahrscheinlich die Gleichung gilt :



wiewohl die Ausscheidung von kohlenst. Baryum beweist, daß auch hier noch Nebenreactionen stattfinden. Die erhaltene *Citraweinsäure* $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_6$ zeigte die von Carius beschriebenen Eigenschaften, doch wurde sie nach längerem Stehen krystallinisch. Als Metalle, deren Salze durch neutrales citraweins.

(1) Diese Formel erklärt auch die Bildung von Isobuttersäure aus Citradibrombrenzweinsäure (durch Monobromcrotonsäure hindurch; vgl. Swarts, Jahresber. f. 1873, 583), sowie die von Arland (Jahresber. f. 1873, 580) bei der Elektrolyse des citracons. und itacons. Kali's erhaltenen Resultate. — (2) Jahresber. f. 1873, 593. — (3) J. pr. Chem. [2] 11, 68; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 469 und 71, Februarheft. — (4) Jahresber. f. 1864, 393.

Alkali nicht gefällt werden, führt Morawski noch Kupfer, Kobalt, Cadmium und Uran an. Die Citraweinsäure bildet sich auch neben Aceton, Kohlensäure und Salzsäure beim 12stündigen Erhitzen von Monochlorcitramalsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110 bis 120° und dies ist der vortheilhafteste Weg zu ihrer Darstellung. Außerdem kann sie in erheblicher Menge aus den bei der Darstellung von Monochlorcitramalsäure nach Gottlieb (1) entfallenden Filtraten vom monochlorcitramals. Baryum gewonnen werden, indem man dieselben mit Kalk kocht, den entstehenden Niederschlag mit Wasser auszieht, durch Bleiacetat fällt und die Fällung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. — Zur Darstellung von *Oxycitraconsäure* wird Monochlorcitramalsäure in kochendem Wasser gelöst, überschüssiges Barytwasser zugesetzt und so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, dann schnell filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Nadeln des oxycitracons. Baryums, welche abfiltrirt (2) und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Säure als farblose krystallinische Masse (3). Die *Oxycitraconsäure* $C_6H_6O_6$ krystallisirt aus Wasser in schönen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie verändert ihr Gewicht bei 100° nicht, wird aber bei 120 bis 130° weich und bläht sich zu einer schaumigen Masse (Citraweinsäureanhydrid?) auf, deren wässrige Lösung alle Reactionen der Citraweinsäure zeigt. Ebenso geht sie beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° in Citraweinsäure über. Die Oxy-

(1) Jahresber. f. 1871, 591. — (2) Das Filtrat enthält viel citraweins. Baryum. Die daraus durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure wird durch Ausschütteln mit Aether von noch beigemischter Oxycitraconsäure befreit. — (3) Sie kann auch, wiewohl nicht mit Vortheil, durch Einwirkung von Barythydrat auf Citradibrombrenzweinsäure dargestellt werden, ebenso aus der, Citradichlorbrenzweinsäure enthaltenden Flüssigkeit, welche beim Einleiten von Chlor in Citraconsäurelösung entsteht (Swarts, Jahresber. f. 1873, 582). Dagegen bleibt Chlorcitraconsäure (Swarts a. a. O. und Gottlieb, daselbst, 581) beim Kochen mit Barytwasser unverändert.

citraconsäure bildet saure und neutrale Salze. Die *neutralen Alkalisalze* trocknen über Schwefelsäure zu zähen Massen ein und werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol allmählich in zähen Tropfen gefällt. Das *neutrale Ammonsalz* $C_5H_4(NH_4)_2O_5$ krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in central angeordneten Nadeln. *Saures Kaliumsalz* $C_5H_5KO_5$, durch Absättigen der Säure mit kohlen. Kalium und Zusatz einer gleichen Menge Säure erhalten. Mikroskopische Prismen, schwerer löslich als die freie Säure. *Saures Ammonsalz* $C_5H_5(NH_4)O_5$; mikroskopische Prismen, häufig mit einspringenden Winkeln. *Neutrales Baryumsalz* $C_5H_4BaO_5 + 4H_2O$; schöne glänzende Nadeln, reichlich löslich in heißem Wasser, kaum in kaltem. Wird schon im Exsiccator wasserfrei. *Neutrales Strontiumsalz* $C_5H_4SrO_5 + 4H_2O$; dem Baryumsalze ähnlich, aber leichter löslich. Das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen, gedrückten Pyramiden. Wird durch Alkohol körnig gefällt. Das *Magnesium-, Cadmium-, Kobalt- und Uransalz* trocknen zu einem Gummi ein. Das *Bleisalz* $2C_5H_4PbO_5 + 9H_2O$ ist besonders charakteristisch. Es bildet feine seideglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln, die über Schwefelsäure oder bei 100° $8H_2O$ verlieren, bei 120° sich zu zersetzen anfangen. Es kann nicht aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden, da es hierbei partielle Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° geht es in citraweins. Blei über. Ein *basisches Bleisalz* scheint nicht zu existiren. Das *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag, der jedoch in kürzester Zeit braun wird und beim Kochen mit Wasser sofort metallisches Silber ausscheidet (Unterschied von Citraweinsäure). Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein weißer Niederschlag, der sich beim Kochen grau färbt und theilweise verschwindet. Mit *Eisenchlorid* giebt neutrales oxycitracons. Kalium einen im Ueberschuß beider Agentien löslichen röthlich-braunen Niederschlag. Kocht man denselben mit der eisenchloridhaltigen Flüssigkeit, so verschwindet er vollständig; dabei entwickelt sich Kohlensäure und ein stechend riechender, Lackmuspapier nicht röthender Körper, während die Flüssigkeit

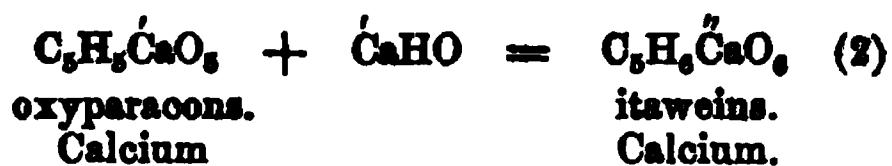
dunkel braun-grün wird und nun Eisenoxydul enthält. Kocht man den Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser, so sind die Zersetzungserscheinungen weniger ausgeprägt und es entstehen nur Spuren von Eisenoxydul. Mit *schwefels. Eisenoxydul* giebt oxycitracons. Natron keine Fällung; beim Kochen scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung ein dunkler Niederschlag aus. Mit *Chromoxydsulfat* entsteht ein weißlichgrüner Niederschlag, der beim Kochen ebenfalls verschwindet, während Kohlensäure entweicht. Mit *Aluminium-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen* giebt oxycitracons. Alkali keinen Niederschlag. — Oxycitracons. Baryum wird durch eintägiges Kochen mit Wasser nicht zersetzt; durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Wasser auf 120° entsteht zunächst citraweins. Baryum, dann Kohlensäure und ein ölicher Körper. — Die freie Oxycitraconsäure geht mit Brom keine Reaction ein; eben so wenig mit Natriumamalgam. Dagegen wird sie durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 110° in *Citramalsäure* umgewandelt, welche durch ihren Schmelzpunkt (etwas über 100°), die Zusammensetzung ihres *Silbersalzes* $C_5H_6Ag_2O_5$ und *Bleisalzes* $C_5H_6PbO_5 + 2HO_2$, sowie durch den Uebergang in Citraconsäureanhydrid bei der trockenen Destillation als solche erkannt wurde. — Mit Salzsäure verbindet sich die Oxycitraconsäure sehr leicht zu einer äußerst krystallisationsfähigen Säure $C_5H_7ClO_5$, welche bei 160 bis 162° unter starkem Aufschäumen schmilzt und sich hierdurch von der gleich zusammengesetzten Monochloritamalsäure (Schmelzp. 150°) und Monochlorcitramalsäure (Schmelzp. 100°) unterscheidet. Morawski nennt sie deshalb *Hydrochloroxycitraconsäure*. Sie entsteht beim Erhitzen der Oxycitraconsäure mit rauchender Salzsäure auf 100 bis 110°, aber auch schon beim starken Eindampfen mit Salzsäure. Sie ist leicht löslich in Aether und in Wasser, aus welchem sie in Tafeln krystallisirt. Salze scheinen ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen kaum zu erhalten zu sein. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit *Silbernitrat* einen weißen flockigen Niederschlag, der nach und nach in Chlorsilber übergeht, nach dem Kochen dagegen nur Chlorsilber;

mit *Bleiacetat* einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* geben keine Niederschläge; nach vielen Tagen scheidet sich kohlen. Salz, beim Baryum vermisch mit oxycitraconsaurem, aus. Eine mit Barytwasser neutralisirte Lösung von Hydrochloroxycitraconsäure scheidet beim Kochen kohlen. Baryum aus, während Kohlensäure und eine unangenehm riechende Substanz entweichen; die filtrirte Lösung enthält neben Chlorbaryum nur oxycitracons. Baryum. Kocht man aber mit überschüssigem Barytwasser, so bleibt die Flüssigkeit klar und enthält nun oxycitracons. Salz. — Bei der trockenen Destillation zerfällt die Hydrochloroxycitraconsäure bis auf minimale kohlige Rückstände in Propionsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure :



Morawski hat ferner das Verhalten der *Monochloritamalsäure* (1) gegen Basen untersucht. Erhitzt man eine durch die berechnete Menge Calciumcarbonat neutralisirte Lösung derselben anhaltend zum Kochen, so scheidet sich krystallinisches *itaweins. Calcium* aus, welches durch Waschen mit kochendem Wasser von einer Beimengung eines zweiten schwer löslichen Kalksalzes zu befreien ist. Dieses zweite Salz krystallisirt aus der concentrirten Mutterlauge in rhomboëdrischen Krystallen und gehört einer neuen einbasischen Säure, der *Oxyparaconsäure* an; kocht man die neutral reagirende Lösung desselben mit einer gleich viel Calcium enthaltenden Quantität Kalkwasser anhaltend, so reagirt die Flüssigkeit wiederum neutral und enthält nun das neutrale Calciumsalz der zweibasischen Itaweinsäure. Hierdurch erklärt sich die oben erwähnte Bildung von itaweins. Calcium. Man hat :

(1) Zuerst als Mittelglied bei der Darstellung von Itaweinsäure aus Itaconsäure vermuthet von Wilm (Jahresber. f. 1867, 468), dann beschrieben von Swarts (Jahresber. f. 1873, 583) und von Morawski (Jahresber. f. 1872, 524; f. 1873, 585).



Das *itaweins. Calcium* $\text{C}_5\text{H}_5\text{CaO}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verliert seinen Wassergehalt, in dem es mit dem von Runday (3) beschriebenen homoweins. Calcium übereinstimmt, erst bei 180° . Das in Täfelchen krystallisirende *itaweins. Blei* entspricht der Formel $\text{C}_5\text{H}_5\text{PbO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (4). Die *Oxyparaconsäure* konnte aus ihrer ätherischen Lösung nur im dickflüssigen Zustande erhalten werden (Unterschied von Oxy-Citraconsäure). Das *Calciumsalz* $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet, wie erwähnt, rhomboëdrische Krystalle, die ihr Wasser bei 180° verlieren (das gleich zusammengesetzte saure oxyitacons. Calcium bildet einen unkrystallisirbaren Syrup). Die Auffindung der einbasischen Oxyparaconsäure erklärt die bei der Zersetzung der Monochloritamalsäure beobachteten, von Morawski beschriebenen Reaktionsverhältnisse, sowie die zum Theil abweichenden Angaben Wilm's über itaweins. Salze. Wilm's Brenzitraubensäure bedarf hiernach einer neuen Untersuchung. — Kocht man Monochloritamalsäure mit überschüssigem Baryt, so bildet sich *oxyitacons. Baryum* und bei fortgesetztem Kochen dessen Zersetzungsproducte: Ameisensäure und Bernsteinsäure (5). — Bei der Destillation verkohlt die Monochloritamalsäure zum größten Theile. Günstiger ist das Resultat bei der Destillation im luftverdünnten Raume oder im Kohlensäurestrome, doch ist der

(1) $\text{Ca} = 20$. — (2) Morawski macht auf die Analogie dieser Beziehung mit der von Paraconsäure zu Itamalsäure, von Aconsäure zu Oxyitaconsäure aufmerksam (vgl. Jahresber. f. 1873, 585; der Oxyparaconsäure käme

sonach die Formel $\text{C}_5\text{H}_4(\text{OH}) \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ zu). — (3) Bull. Acad. royal Belg. 34,

195. — (4) Das von Wilm analysirte Salz war bei 100° getrocknet. —

(5) Vgl. Meilly, Jahresber. f. 1873, 587.

betreffende Versuch noch nicht abgeschlossen. — Zur Darstellung von *Mesaconsäure* fand Morawski das ursprüngliche Verfahren von Gottlieb (1) vermittelt Salpetersäure immer noch am geeignetsten. Er bestätigte den von Swarts angegebenen Schmelzp. 202° . Leitet man Chlor bis zur Sättigung in Wasser, in dem Mesaconsäure suspendirt ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen unter Salzsäureentwicklung *Monochlorcitramalsäure* hinterläßt. Die hiernach wahrscheinliche Vermuthung, daß auch die in der Flüssigkeit vor dem Abdampfen als vorhanden anzusehende *Mesadichlorbrenzweinsäure* mit der Citradichlorbrenzweinsäure von Swarts identisch sei, läßt sich bei der Zersetzlichkeit beider Substanzen nicht direct prüfen; aber die analoge *Mesadibrombrenzweinsäure* liefert, wie Morawski fand, beim Kochen mit Barythydrat *Oxycitraconsäure* und bei der Destillation *Bromcitraconsäureanhydrid* (2) vom Schmelzp. 97° , welches noch weiter durch Ueberführung von bromcitracons. Baryum $C_5H_3BrBaO_4$ identificirt wurde; sie ist also wohl mit der Citradibrombrenzweinsäure identisch.

Dimethyläthyllessigsäure $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot COOH$ stellte A. Wischnegradsky (3) aus Dimethyläthylcarbinol (4) (aus synthetischer Propionsäure) auf demselben Wege dar, wie Butlerow (5) die Trimethyllessigsäure aus Trimethylcarbinol. Aus dem Rohproduct der Einwirkung von Cyanquecksilberkalium auf das betreffende Jodür erhält man durch oft wiederholte fractionirte Destillation einen bei 128 bis 130° siedenden, in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz erstarrenden Antheil. Dieser ist das *Nitril* der neuen Säure. Zur Darstellung der Säure wurde das rohe Nitril in zugeschmolzenen Röhren mit rauchender Salzsäure zuerst 6 Tage lang auf 100° , dann noch 2 Tage auf 120° erhitzt. Die hierbei entstehende *Dimethyläthyllessigsäure* (6) siedet nach dem Trocknen und Rectificiren

(1) Jahresber. f. 1851, 401. — (2) Jahresber. f. 1862, 813. — (3) Ann. Chem. **174**, 56; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 780; Petersb. Acad. Bull. **10**, 456. — (4) Jahresber. f. 1867, 580. — (5) Jahresber. f. 1878, 573. — (6) Das

bei 184 bis 186° und erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterigen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse, die bei — 14° wieder schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich und besitzt schwachen Fettsäuregeruch. Sowohl die freie Säure als die Salze ähneln der Trimethyllessigsäure. Das *neutrale Natronsalz* ist sehr leicht löslich und nicht krystallisierbar; Zusatz von Dimethyläthyllessigsäure zu der Lösung desselben bewirkt die Abscheidung eines schwerer löslichen *sauren Natronsalzes* in sternförmig vereinigten Nadeln. *Barytsalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 5H_2O$; krystallisirt aus kochend gesättigter wässriger Lösung als blätterige Masse, aus weniger concentrirter in grossen durchsichtigen Tafeln. Verwittert an trockener Luft. Leicht löslich in Wasser, wird aber schwer benetzt. Das Salz zeigt Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen und verliert beim Kochen seiner Lösung etwas Säure. *Kalksalz*; feine glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln. Das *Magnesiumsalz* bildet eine gummiartige Masse. Das *Zinksalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$ fällt als weisser voluminöser Niederschlag beim Vermischen schwach erwärmter Lösungen von Natronsalz und Zinkvitriol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in viel kaltem Wasser in Form durchsichtiger Prismen. Beim Erhitzen verhält sich seine kalt gesättigte wässrige Lösung, welche bei 16° 2·4 Proc. Salz enthält, ganz wie die des trimethyllessigs. Zinks (1). *Silbersalz* $C_6H_{11}O_2Ag$; weisser Niederschlag, schwerer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und daraus in feinen seideartigen Nadeln krystallisirend. Schwärzt sich etwas am Lichte. Das *Bleisalz* bildet ebenfalls einen voluminösen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser und etwas Dimethyläthyllessigsäure feine Nadeln eines *sauren Salzes* liefert. *Kupfersalz*; lebhaftes grünblaues unlösliches Pulver; krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen, leicht verwitternden Prismen.

daneben entstehende *tertiäre Amylamin* ist flüssig, von ammoniakalischem Geruch und siedet bei 78 bis 80°. — (1) Siehe diesen Bericht S. 601 u. 602.

E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) haben durch Vereinigung von Blausäure und Valeraldehyd aus Gährungsamylalkohol ein wahres *Leucinsäurenitril* erhalten, welches sich von dem von Bopp (2) entdeckten sog. Leucinsäurenitril wesentlich unterscheidet und durch rauchende Salzsäure glatt in Salmiak und *Leucinsäure* zersetzt wird. Das Nitril $C_6H_{11}NO = (CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)CN$ (3) bildet ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und darin nicht unlöslich, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löslich. Es verändert sich bei 100° nicht, bei höherer Temperatur zerfällt es in Valeraldehyd und Blausäure. Die Leucinsäure wird von der Salmiaklösung durch Aether getrennt und bleibt beim Verdunsten desselben als Syrup zurück, der nach und nach grofse durchsichtige Krystallblätter von der Formel $C_6H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-COOH$ (3) absetzt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

A. Franchimont (4) hält die schon von Geuther (5) beobachtete syrupförmige Säure, welche beim Erhitzen von Citronsäure mit Salzsäure oder auch beim Erhitzen der Citronsäure für sich entsteht, nach Bestimmungen der Wassermenge, welche zur Rückverwandlung derselben in Citronsäure nöthig ist, für eine mit Citronsäure verunreinigte *Dicitronsäure*. Die daraus regenerirte Citronsäure weicht im Habitus der Krystalle von der gewöhnlichen ab.

Die von C. Schorlemmer und R. S. Dale (6) durch Oxydation des Suberons erhaltene *Pimelinsäure* $C_7H_{12}O_4$ ist verschieden von der Pimelinsäure aus Camphersäure von Hlasiwetz und Grabowski (7) und deshalb als α -Pimelinsäure zu bezeichnen. Sie unterscheidet sich von jener besonders durch den Schmelzpunkt 103°, die Krystallform (s. den folgenden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1109. — (2) Jahresber. f. 1849, 497. — (3) Die aufgelösten Formeln von Erlenmeyer und Sigel enthalten CH_2 zu wenig. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 216. — (5) Jahresber. f. 1873, 596. — (6) In der S. 531 angeführten Abhandlung. — (7) Vgl. Kachler, Jahresber. f. 1873, 611.

Artikel) und die Eigenschaft des *Calciumsalzes* $C_7H_{10}CaO_4$, sich in kaltem Wasser reichlicher zu lösen, als in kochendem. Das *Baryumsalz* $C_7H_{10}BaO_4 + H_2O$ bildet durchsichtige, tafelförmige, sehr lösliche Krystalle; das *Silbersalz* $C_7H_{10}Ag_2O_4$ einen schweren, weissen, lichtbeständigen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur wenig löst.

Nach Ch. A. Burghardt (1) zeigen *Meconsäure* und α -*Pimelinsäure* (2) in der *Krystallform* grosse Aehnlichkeit. Beide bilden durchsichtige, dem rhombischen System angehörige Tafeln, entstanden durch vorwiegende Ausbildung von OP. Die Krystalle der Meconsäure besitzen ausserdem die Flächen $P\infty$, $P\bar{\infty}$ und ∞P , die der Pimelinsäure $\infty P\infty$ und $\infty P\bar{\infty}$. Durch das Fehlen der Domen ist die Pimelinsäure leicht von der Meconsäure zu unterscheiden.

Wie schon im vorigen Bericht (3) erwähnt wurde, haben R. Fittig und B. Mielck (4) für die *Terebinsäure* und *Diaterebinsäure* Formeln aufgestellt, welche mit den dort (3) vermuthungsweise gegebenen im Wesentlichen übereinstimmen und die Terebinsäure als Lactid der im freien Zustande unbekannten Diaterebinsäure erscheinen lassen. Fittig und Mielck ziehen

jedoch die Formel $(CH_3)_2=CH-CH-CH-COOH$ vor, weil die

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ OH \quad COOH \end{array}$$

Leichtigkeit, mit welcher sich 1 Mol. Kohlensäure abspaltet (bei dem Uebergang in Pyroterebinsäure), dafür spreche, dass beide Carboxylgruppen, wie in der Isobernsteinsäure, mit demselben Kohlenstoffatom verbunden seien. — Sie constatirten, dass die aus der Pyroterebinsäure mit Jodwasserstoff entstehende *Capronsäure* (5) mit der aus dem Cyanür des Gährungsamylalkohols erhaltenen identisch ist.

J. J. van Renesse (6) hat die *Caprylsäure* aus Cocosnussöl und die *Octylsäure*, welche durch Oxydation des Octyl-

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 937. — (2) Siehe den vorstehenden Artikel. — (3) S. 609, Anm. 1. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 649. — (5) Williams, Jahresber. f. 1873, 608. — (6) Ann. Chem. Pharm. 171, 380.

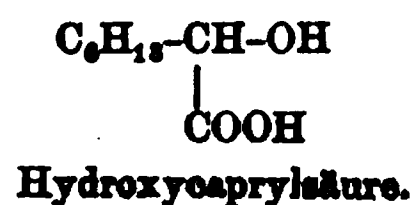
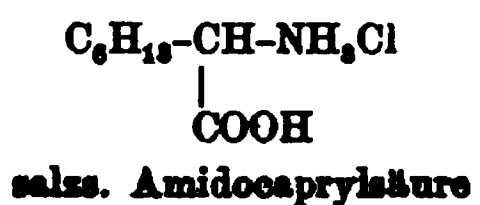
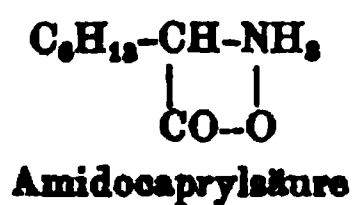
alkohols aus dem flüchtigen Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* L. (1) mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten wird, einem vergleichenden Studium unterworfen. Die Caprylsäure wurde aus dem Fettsäuregemisch, das man beim Zersetzen der Cocosnufsölseife mit Schwefelsäure erhält, durch fractionirte Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren des aus der Fraction 220 bis 240° dargestellten Baryumsalzes isolirt. Aus letzterem wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden, gewaschen, getrocknet und fractionirt; der zwischen 230 und 240° übergehende Theil wurde für sich aufgefangen. Der *Caprylsäureäther* wurde durch Vermischen von 1 Thl. Caprylsäure, 1 Thl. Alkohol von 98 Proc. und $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure dargestellt; die nach 24 Stunden abgeschiedene obere Schicht wurde gewaschen und getrocknet. Das *Calcium-* und *Zinksalz* wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten. Die Octylsäure ist eben so wie der Alkohol, aus dem sie entsteht, mit der Octylsäure, resp. dem Octylalkohol von Zincke (2) identisch. Renesse fand die Angaben Zincke's bestätigt und ergänzte sie in einiger Hinsicht. Die erhaltenen Resultate, aus welchen sich die Identität von Caprylsäure und Octylsäure ergibt, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt; die Siedepunkte sind sämmtlich mit ganz im Dampf befindlichen Quecksilberfaden bestimmt:

	<i>Octylsäure.</i>	<i>Caprylsäure.</i>
$C_8H_{16}O_2$	Siedet bei 757·8 mm Druck zwischen 235 u. 236°; schmilzt bei 16 bis 17°.	Siedet bei 761·7 mm Druck zwischen 236 u. 237°; schmilzt bei 16 bis 16·5°.
$C_8H_8 \cdot C_8H_{16}O_2$	Ananasartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 768·2 mm Druck zwischen 207 u. 208°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8866, bei 16° = 0·8732.	Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedet bei 758·1 mm Druck zwischen 207 u. 208°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8871, bei 16° = 0·8730.
$Ba(C_8H_{16}O_2)_2$	Wasserfreie Blättchen. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 0·6101 Theile.	Wasserfreie Blättchen. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 0·6204 Theile.

(1) Jahresber. f. 1873, 866. — (2) Jahresber. f. 1869, 370.

	<i>Octylsäure.</i>	<i>Caprylsäure.</i>
$\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Verliert das Krystallwasser bei 180°. Schwerer löslich als das Baryumsalz.	Verliert das Krystallwasser bei 180°. Viel schwerer löslich als das Baryumsalz.
$\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$	In kochendem Wasser etwas löslich. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in schönen Schuppen, die bei 186° schmelzen.	In kochendem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem Alkohol, aus dem es in glänzenden Schuppen krystallisirt. Schmilzt zwischen 135 und 136°.

E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) haben die zuerst von Erlenmeyer und Schöffner (2) aus Oenantholammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellte *Amidocaprylsäure* unter Anwendung absoluter Blausäure in größerer Menge gewonnen und eingehender studirt. Sie bildet weisse, perlmutterglänzende, neutral reagirende Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, und läßt sich unzersetzt verflüchtigen. Mit Salzsäure und Salpetersäure giebt sie krystallisirende Verbindungen von stark saurer Reaction. Als Nebenproduct bildet sich eine *Hydroxycaprylsäure*, die in größerer Menge aus Oenanthol, Blausäure und Salzsäure erhalten wird und farblose, bei 69.5° schmelzende Blättchen darstellt, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Das *Natronsaltz* derselben ist krystallinisch und in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether; seine wässrige Lösung fällt Kalk-, Baryt-, Strontian-, Magnesia- und Zinksalze krystallinisch. Erlenmeyer und Sigel stellen nachstehende Formeln auf, in denen die Gruppe C_8H_{15} nach den Untersuchungen von Grimshaw und Schlorlemmer (3) über das Oenanthol als die *normale* anzusehen ist :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 697. — (2) Jahresber. f. 1859, 866. — (3) Jahresber. f. 1873, 609.

Wie aus dem α -Brombuttersäureäther (1) haben C. Hell und A. Wittekind (2) nun auch aus dem *Bromisobuttersäureäther* (3) durch mehrstündiges Erhitzen mit Silberstaub auf 120 bis 130° einen *Korksäureäthyläther* erhalten. Die Ausbeute ist am besten, wenn man zugleich etwas Methyljodid in die Röhren einschließt, welches sich nicht weiter an der Reaction betheiligt. Aus dem zwischen 200 und 250° übergehenden Antheil des Reactionsproductes wird der Korksäureäther durch wiederholtes Fractioniren als eine bei 230 bis 231° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.012 bei 0°, 1.0015 bei 13.5° isolirt. Die daraus durch Verseifen dargestellte Korksäure, welche ihrer Entstehung nach als *Tetramethylbernsteinsäure* $\text{COOH-C(CH}_3)_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-COOH}$ zu bezeichnen ist, bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine, harte, häufig kugelig zusammengeballte Aggregate, welche aus quadratischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden zu bestehen scheinen. Sie schmilzt bei 95° und erstarrt einige Grade tiefer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht flüchtig, sehr wenig bei 100°, bei höherer Temperatur sublimirt sie in breiten federförmigen Blättchen. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser äusserst leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich (100 Thl. Wasser von 11° lösen 2.2 Theile). Das *Ammonium*-, *Kalium*- und *Natrium*-salz sind ungemein leicht löslich, das *Baryum*-, *Calcium*- und *Bleisalz* weisse voluminöse Niederschläge, das *Kupfersalz* ein bläulichgrüner, das *Silbersalz* ein weisser, am Lichte sich rasch bräunender Niederschlag, der sich bei 10° in 2500 Thl. Wasser löst. Von der Korksäure von Arppe (4) ist die Tetramethylbernsteinsäure hiernach bestimmt verschieden, ebenso die Säure aus normalem Brombuttersäureäther, welche als *Diäthylbernsteinsäure* aufzufassen ist.

- (1) Jahresber. f. 1873, 576. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 319. — (3) Siehe diesen Bericht S. 592. — (4) Jahresber. f. 1864, 377. In Bestätigung der Angaben Arppe's fanden Sie den Schmelzpunkt dieser in Nadeln krystallisirenden Säure bei 140°. In Aether und in Wasser (100 Th. lösen 0.5 Säure) ist sie schwer löslich. Ihr Silbersalz ist fast unlöslich, der Aethyläther siedet bei 260 bis 266°.

H. A. Kullhem (1) hat durch Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat dargestellten Caprylalkohol (Siedep. 179 bis 183°) nach bekannten Methoden in das Cyanür übergeführt und aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge *Isononylsäure* erhalten. Die vollständige Verseifung gelingt nur bei sehr anhaltendem Kochen, bei nur 10stündigem Kochen wurde fast ausschließlich *Isononylamid* (2) erhalten. Die aus der Kalilösung nach dem Verdampfen des Alkohols durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde zuerst durch Destillation mit Wasserdampf, dann durch Destillation für sich gereinigt. Aus 500 g Caprylalkohol resultirten etwas über 100 g bei 240 bis 242° siedender Säure. Die *Isononylsäure* ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie reagirt deutlich sauer. Spec. Gew. bei 18° = 0.90325. Der corrigirte Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei 244 bis 246°. Sie wird bei — 11° noch nicht fest. Zur Darstellung des *Natriumsalzes* $C_9H_{17}NaO_2 + H_2O$ verdampft man eine warme alkoholische Lösung der Säure mit einer überschüssigen warmen Lösung von Natriumcarbonat zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol aus. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer geléeartigen, aus sphärischen Aggregaten zusammengesetzten Masse. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird es bei freiwilligem Verdampfen in feinen Nadeln, durch Zusatz gesättigter Kochsalzlösung als seifenartige Masse erhalten. Das *Kaliumsalz*, bei 140° $C_9H_{17}KO_2$, wird wie das vorige dargestellt und verhält sich ebenso; nur hinterbleibt es beim Eintrocknen der wässerigen Lösung als gelatinöse Seife. Das *Ammoniumsalz* ist nicht zu erhalten, da die Lösung der Säure in Ammoniak schon beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. Das *Calciumsalz* $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$ fällt aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Chlorcalcium als flockiger Niederschlag, der sich zu einem zähen, bald hart und

(1) Ann. Chem. 188, 819. — (2) Dieser Bericht : Amide.

krystallinisch werdenden Klumpen zusammenballt. Es ist frisch gefällt in kaltem Wasser etwas löslich, in warmem schmilzt es zu einer klebrigen Masse und löst sich nur sehr unbedeutend. Es löst sich reichlich in warmem Alkohol und bleibt nach dem freiwilligen Verdampfen desselben als eine aus feinen Nadeln zusammengesetzte Salzmasse zurück. Das *Kupfersalz* bildet, durch Wechselersetzung erhalten, einen grünen Niederschlag, der sich wie das Calciumsalz weiter verändert. Bei Behandlung mit kochendem Wasser schmilzt es und wird theilweise zersetzt. In warmem Alkohol löst es sich mit Zurücklassung eines grünen Pulvers (basisches Salz?); die Lösung hinterläßt beim Verdunsten grüne, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Warzen von sammtartigem Glanz, welche der Formel $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$ entsprechen. Das *Silbersalz* $C_9H_{17}AgO_2$ fällt als weißer flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und beim Abkühlen in mikroskopischen Nadeln ausscheidet. Aehnlich verhält es sich gegen kochenden Alkohol. Der *Aethyläther* $C_9H_{17}O_2, C_2H_5$ bildet ein farbloses Oel von angenehmem Fruchtgeruch, welches unter 760 mm Druck bei 213 bis 215° (corr.) siedet und bei 17° das spec. Gew. 0.86406 besitzt. Die Säure ist nach den beschriebenen Eigenschaften verschieden von der Pelargonsäure und von der Nonylsäure von Franchimont und Zincke (1). Betrachtet man mit Schorlemmer (2) den Caprylalkohol aus Ricinusöl als Methylhexylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)CH_3$, so ist die Isononylsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH < \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}$.

O. N. Witt (3) theilt aus einer angefangenen Untersuchung der *Sebacinsäure* Folgendes mit. Zur Darstellung der Säure läßt man ein Gemenge von Ricinusöl mit stärkster überschüssiger Natronlauge einige Stunden bei 40° stehen, trennt den entstandenen harten Kuchen von der geringen Flüssigkeitsmenge,

(1) Jahresber. f. 1872, 531. — (2) Jahresber. f. 1868, 448. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 219.

zerstampft, trocknet und erhitzt ihn in einem eisernen Gefäß unter Umrühren so lange, bis der Geruch nach Caprylalkohol verschwindet und die Masse sich zu bräunen beginnt und schüttet den Rückstand sofort in kaltes Wasser (1). Aus der Lösung wird die Sebacinsäure durch Salzsäure gefällt. — Während die meisten sebacins. Salze der schweren Metalle unlöslich sind, löst sich frisch gefälltes *Kobaltcarbonat* in siedender wässriger Sebacinsäurelösung. Die rosenrothe Lösung liefert, nachdem sich beim Erkalten die überschüssige Sebacinsäure ausgeschieden, beim Verdampfen krystallinische Krusten des in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlöslichen Salzes $C_{10}H_{16}O_4Co + 2H_2O$. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man dasselbe Salz theils in rosenrothen Körnern, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen, theils in rubinrothen prismatischen Krystallen. Es verliert bei 120° den größten Theil seines Wassers, indem es sich prachtvoll violett färbt, den Rest erst bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung. Durch rasches Eindampfen der wässrigen Lösung wurden einmal schön violett gefärbte Krystalle des wasserfreien Salzes erhalten.

Nach E. Neison (2) bildet die durch Verseifen von Ricinusöl mit Aetznatron und Zersetzen des Natronsalzes dargestellte *Sebacinsäure* federige Krystalle oder kleine Schuppen, die sich in 22 Thl. kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie widersteht der Einwirkung von Salpetersäure, selbst bei stundenlangem Kochen und ebenso der von Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

E. Neison und J. Bayne (3) haben durch eine genauere Untersuchung der von W. Mayer (4) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Jalapin erhaltenen *Ipomaeinsäure* (*Ipom-säure*) die schon vermuthete Identität dieser Säure mit der *Sebacinsäure* festgestellt. Zur Darstellung der Säure bewährte

(1) Erhitzt man zu lange, so erhält man statt Sebacinsäure eine braune amorphe unlösliche Säure vom Schmelzpunkt 45 bis 50° . — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 180 (Corresp.). — (3) Chem. Soc. J. [2] 18, 729. — (4) Jahresber. f. 1852, 686; f. 1855, 697.

sich am besten folgendes Verfahren, obwohl es auch nur eine Ausbeute von 3 Proc. des angewendeten Jalapins ergab. Jalapin wird in geringen Quantitäten (25 bis 60 g) mit verdünnter Salpetersäure zu einer Paste angerührt und diese mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt. Sobald die heftige, mit starkem Aufschäumen verbundene Reaction vorüber ist, erhitzt man stärker bis zum Sieden und kocht unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure so lange, bis die letzten Spuren des dicken grünlichen Oels verschwunden sind. Die mit heißem Wasser verdünnte und filtrirte Lösung setzt beim Abkühlen die Ipomsäure als voluminösen krystallinischen Niederschlag ab. Dieselbe wird ausgewaschen und zur Entfernung eines Kohlenwasserstoffs wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisirt, wobei sie in federartigen, nach dem Trocknen perlmutterglänzenden Krystallen, bisweilen auch in dünnen glänzenden Blättchen erhalten wird. Sie löst sich bei 100° in 50 Thl. Wasser, bei 85° in 100 Thl., bei 51° in 240 Thl., bei 23° in 700 Thl., bei 17° in 1000 Thl.; leicht in kaltem Alkohol und Aether, noch leichter in heißem. Gegen Säuren verhält sie sich wie Sebacinsäure, ebenso gegen Alkalien und gegen Carbonate. Die wässrige sauer reagirende Lösung fällt Blei- und Silberlösung. Der Schmelzpunkt stieg bei wiederholtem Umkrystallisiren von 114° bis auf 126 und 127°. Die Analyse ergab $C_{10}H_{18}O_4$. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit einem Ueberschuß von Kalihydrat scheidet sich wie bei der Sebacinsäure das *saure Kaliumsalz* $C_{10}H_{17}KO_4$ als krystallinisches Pulver aus, während mit Natronhydrat selbst bei einem Ueberschuß von Säure das *neutrale Natriumsalz* $C_{10}H_{16}Na_2O_4$ — sehr kleine Krystallnadeln — erhalten wird. Ebenso stimmen das *saure* und *neutrale Baryumsalz*, von denen das erstere unter Anwendung eines Ueberschusses von Säure, das letztere vermittelst überschüssigen kohlens. Baryums dargestellt wurde, mit den entsprechenden Salzen der Sebacinsäure überein.

C. Hell und E. Medinger (1) berichten über das Vor-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1216.

kommen von *Säuren im Rohpetroleum*. Das als „Mineralölsäure“ bezeichnete Material, welches Sie untersuchten, war in der Petroleumraffinerie von G. Wagenmann in Wien durch Schütteln der als Leuchtöl dienenden Fractionen des wallachischen Steinöls vom spec. Gew. 0·740 bis 0·875 mit Natronlauge vom spec. Gew. 1·34 und Zersetzen der so entstehenden Seife mittelst verdünnter Schwefelsäure nach vorgängiger Reinigung von anhängendem Petroleum gewonnen worden. Die rohe Säure, ein dunkelbraunes Oel, wurde zunächst nochmals mit Sodalösung behandelt und die gebildete Seife mehrmals durch Chlornatrium ausgesalzen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure vollkommen ausgewaschen. Die Trennung der verschiedenen, in dieser Säure voraussetzenden Gemengtheile gelang weder durch fractionirte Destillation, wobei stets partielle Zersetzung eintritt, noch durch fractionirte Fällung; wahrscheinlich in Folge der halbflüssigen Consistenz und des gänzlichen Mangels an Krystallisationsfähigkeit aller Salze dieser Säuren. Durch Ueberführung der Säuren in ihren Methyläther mittelst Salzsäuregas und häufig wiederholte fractionirte Destillation der am niedrigsten siedenden Antheile konnte jedoch eine farblose, fruchtähnlich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit vom Siedep. 236 bis 240° (uncorr. und bei 739 mm) isolirt werden. Sie besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·939, bei 27° : 0·919, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, und wird durch alkoholisches Kali leicht und vollständig verseift. Die so erhaltene Säure bildet eine farblose, nun unzersetzt bei 258 bis 261° (uncorr. bei 741 mm) siedende Flüssigkeit von einem an den des Petroleums erinnernden Geruch. Spec. Gew. bei 0° : 0·982, bei 23° : 0·969. Sie ist bedeutend dickflüssiger als der Aether, wird aber selbst bei — 80° nicht fest. Sie ist eine verhältnißmäßig schwache Säure. Das *Ammoniumsalz* wird schon durch überschüssiges Wasser, noch leichter beim Eindampfen zersetzt. Die *Salze der Alkalien* besitzen die Consistenz der Schmierseife, das *Baryumsalz* ist von honigartiger, das *Blei-, Kupfer- und Zinksalz* von pflasterähnlicher Beschaffenheit. Nur das *Silbersalz* wurde fest erhalten. Die Analyse

desselben, sowie des Methyläthers und der freien Säure führen zu der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ ($C_{11}H_{18}O_2$? $C_{11}H_{22}O_2$?) für letztere. Da sie weder mit Brom ein Additionsproduct bildet, noch von salpetriger Säure polymerisirt, noch auch von schmelzendem Kalihydrat verändert wird, so gehört sie wahrscheinlich nicht in die Reihe der Oel- und der Stearolsäure. Durch Salpetersäure entsteht kein Oxydationsproduct wie bei Fettsäuren, sondern wahrscheinlich ein Nitrosubstitutionsproduct. Hell und Mendinger sind daher der Ansicht, daß die fragliche Säure einer neuen Reihe angehört, über deren Constitution Sie Betrachtungen anstellen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

H. Schiff (1) macht darauf aufmerksam, daß die Berichtigung der älteren Analysen des *Laurostearins* von Marfson (2) und Sthamer (3) nach den neueren Atomgewichten auf die Formel $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$ statt auf die bisher gebräuchliche $C_{27}H_{50}O_4$ führt, so daß das Lorbeerfett wie alle anderen natürlichen Glycerinfette als normaler (dreisäueriger) Glycerinäther und zwar als *Trilaurylglycerin* zu betrachten ist.

K. Zaleski (4) hat bei einer genaueren Prüfung der von Walter (5) aus dem Behenöl erhaltenen *Moringasäure* gefunden, daß dieselbe mit der *Oelsäure* identisch ist. Zur Untersuchung diente ein von Walter selbst dargestelltes Präparat. Die Identität mit Oelsäure wurde nachgewiesen durch Ueber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 781. — (2) Ann. Chem. Pharm. 41, 332 (1842). — (3) Daselbst 53, 396 (1845). Schiff standen, wie Er angiebt diese Quellen nicht zu Gebote und Er konnte der Rechnung daher nur die angegebenen Proc.-Zahlen, nicht die Originalzahlen der Analysen zu Grunde legen. Ich habe die letztere Rechnung ausgeführt. Sie ergiebt für die Analysen von

	Marfson			Sthamer					Mittel	ber.
C	73.20	73.46	73.15	73.54	73.29	73.85	73.48	73.88	73.36	73.35
H	11.69	11.55	11.71	11.53	11.46	11.89	11.28	11.16	11.47	11.60

S.

— (4) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 1013. — (5) Ann. Chem. Pharm. 60, 271 (1846).

führung in *Elaïdinsäure* vermittelt salpetriger Säure (die gereinigte Säure schmolz bei 49°), durch Verwandlung in das von C. Overbeck (1) dargestellte Dibromid und Ueberführung desselben in *Stearolsäure* [Schmelzp. 48° ; das Baryumsalz entsprach der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$], endlich durch Schmelzen mit Kali, wobei, wie aus Oelsäure, *Palmitinsäure* und *Essigsäure* entstand.

A. Hilger (2) fand bei Versuchen über die Darstellung von öls. Quecksilber aus Quecksilberoxyd und Oelsäure, daß das anzuwendende Quecksilberoxyd auf nassem Wege bereitet und möglichst rasch getrocknet sein müsse. Die Temperatur der Oelsäure darf nicht über 70° betragen. Das Präparat bildet bis zu einem Gehalt von 15 bis 16 Proc. Quecksilberoxyd dickflüssige Massen von gelber bis rothbrauner Färbung. Bei steigendem Gehalt wird die Masse salbenartig (3) und bei Einführung von mehr als 30 Proc. Oxyd tritt sofort Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber ein. Die gleiche Zersetzung scheint auch bei längerem Aufbewahren von Präparaten geringeren Gehaltes einzutreten. Versuche, reines öls. Quecksilber durch Wechselzersetzung darzustellen, waren erfolglos.

A. Cailliot (4) hat die *Pimarsäure* (5) einer erneuten Untersuchung unterworfen. Löst man frischen Galipot nach dem Waschen mit kaltem Alkohol in dem doppelten Gewicht 85grädigen Alkohols bei 60° und kühlt die Lösung schnell ab, so scheidet sich die Pimarsäure in kleinen Krystallen aus, welche alle von Laurent angegebenen Eigenschaften, so auch den Schmelzp. 125° besitzen. Unter dem Mikroskop erscheinen

(1) Jahresber. f. 1866, 330. — (2) Arch. Pharm. [3] 3, 490; N. Rep. Pharm. 33, 602. — (3) Ein käufliches Präparat von Hopkins & Williams, London, zeigte schon bei 10 Proc. Quecksilberoxyd salbenartige Consistenz, wahrscheinlich in Folge einer Beimischung von Palmitin- oder Stearinsäure, die sich für den therapeutischen Gebrauch empfehlen dürfte. — (4) Bull. soc. chim. [2] 31, 387; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 484 (Corresp.). Die an letzterer Stelle gemachten Angaben weichen vielfach (auch in den Zahlen) von denen des im obigen Referat ausschließlicb benutzten Originals ab. — (5) Vgl. Duvernoy, Jahresber. f. 1868, 571.

als elliptische Blättchen, die sich allmählich in Achtecke wandeln. Die alkoholische Lösung wirkt stark linksdrehend und zwar um so stärker, je verdünnter sie ist (die Drehung einer Lösung von 5·8 Proc. für den Strahl D beträgt 92·7, einer Lösung von 24·8 Proc. — 78·6). Mehrmaliges krystallisiren durch schnelle Abkühlung der Lösung in reinem Alkohol ändert die Eigenschaften der Pimarsäure nicht; man sie aber bis zur Sättigung in siedendem Alkohol und lässt die Lösung sehr langsam erkalten, so scheidet sie sich in dünnen Krusten ab, die sich nur schwierig wieder lösen: bei einer derartigen Operation steigt der Schmelzpunkt und verändert sich die drehende Kraft der Säure. Erhitzt man die alkoholische Lösung im zugeschmolzenen Rohr, so verliert sie ihre linksdrehende Kraft allmählich vollständig und wird schließlich rechtsdrehend. Die so durch Kochen mit Alkohol änderte Säure besteht aus drei Antheilen: 1) einer in kaltem Alkohol wenig löslichen rechtsdrehenden (Rotationskraft + 56°) Säure, *Dextropimarsäure*, welche oberhalb 200° schmilzt und rechtwinkligen Tafeln krystallisirt; 2) einer leichter löslichen linksdrehenden (Rotationskraft — 66°) Säure, welche bei 100° schmilzt und sich aus warmem Alkohol in Form von dünnen Ellipsen ausscheidet, die sich in dreieckige Blättchen und bisweilen in galmeiähnliche Krystalle umwandeln: *Lauritzen's Pyromarsäure*. 3) Aus einer schwach linksdrehenden Säure, welche bisher von den sie begleitenden Resten der beiden anderen nicht getrennt werden konnte. Dieselbe Veränderung, wohl unvollständig, erleidet die Pimarsäure durch einfaches Erhitzen in Essigäther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl und besonders in Schwefelkohlenstoff. Die in letzterer Lösung befindliche Säure besitzt nur eine Rotationskraft von — 11·5 und, wenn man den Schwefelkohlenstoff verjagt und sie wieder in Alkohol löst, von — 37. Auch aus einer Lösung der Pimarsäure in heisser Sodalösung krystallisirt nicht pimars. Natron, sondern *Duvernoy* angiebt, sondern *dextropimars.* und *pyromars.* Natron, während das Salz der oben erwähnten dritten Säure der Mutterlauge bleibt.

Aromatische Säuren.

Bei der von Br. Radziszewski (1) beobachteten Bildung von *Stilben* durch Destillation von phenylessigs. Baryum mit Schwefel entweicht, wie neuere Studien von Br. Radziszewski und A. Sokolowski (2) zeigten, viel Kohlensäure, während der Rückstand aus Kohle und Baryumsulfid besteht. Die Reaction läßt sich daher durch die Gleichung :



wiedergeben, welche jedoch mit der von Pfankuch (3) beschriebenen Bildung von *Tolan* (neben Baryumsulfat) bei der Destillation von *benzoës. Baryum* mit *Schwefel* in einem gewissen Widerspruch steht. Sie wiederholten daher den Versuch von Pfankuch, konnten aber weder *Tolan* noch Baryumsulfat erhalten (4), trotzdem Sie mehr als 2 kg benzoës. Baryum benutzten und den Schwefel bald in der theoretischen, bald in der 2-, 3- bis 4fachen Menge anwendeten. Die Reaction ist vielmehr eine sehr complicirte und liefert als Producte Benzol, Benzoësäure, Diphenyl, Benzophenon (Schmelzp. 46°, Siedep. 300°), dessen Menge um so gröfser war, je weniger Schwefel benutzt wurde, ein hochsiedendes Mercaptan, Baryumsulfid, Kohle, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Th. Zincke (5) fand die Beobachtung von Kekulé (6), wonach aus Orthojodtoluol mit Leichtigkeit Orthojodbenzoësäure erhalten werden kann, wenn man sich nur zur Oxydation der verdünnten Salpetersäure an Stelle des Chromsäuregemisches bedient, auch für das flüssige *Orthobromtoluol* bestätigt. Dasselbe wurde, so wie es aus dem rohen Bromtoluol durch Ausfrierenlassen des festen gewonnen wird, 2 Tage mit verdünnter Salpetersäure gekocht, der unangegriffene Theil durch Destilliren mit Wasserdampf, die beigemischte Parabrombenzoësäure durch

(1) Jahresber. f. 1873, 375. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 143. — (3) Jahresber. f. 1871, 484. — (4) Nach einer brieflichen Mittheilung an Radziszewski hat auch Znatowicz bei dieser Reaction kein *Tolan*, dagegen Benzaldehyd beobachtet. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1502. — (6) Dieser Bericht S. 382.

Auskrystallisiren entfernt und die im Filtrat enthaltene *Orthobrombenzoësäure* durch Neutralisiren, Abdampfen auf $\frac{1}{4}$ und Zusatz von Salzsäure gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren ihres *Baryumsalzes*, welches leicht verwittert und trocken der Formel $(C_7H_5BrO_2)_2Ba$ entspricht, aus heissem 80proc. Alkohol gereinigt und aus heissem Wasser krystallisirt stellt sie lange seideglänzende Nadeln dar, die bei 147 bis 148° schmelzen und leicht sublimiren. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer — aber doch bei Weitem leichter als die beiden isomeren Säuren — in kaltem, reichlich in Alkohol, Aether, Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie so gut wie nicht flüchtig. Beim Schmelzen mit Kali gab sie nur Spuren von Salicylsäure neben einer anderen, noch nicht untersuchten Säure. Die aus *Metabromnitrobenzol* vom Schmelzp. 56° [Grieffs (1)] nach der Methode von Richter (2) dargestellte Säure erwies sich mit der oben beschriebenen identisch, während Richter den Schmelzpunkt der so oder auch aus Anthranilsäure dargestellten Säure (3) zu 137 bis 138° fand. Auch beobachtete Richter beim Schmelzen derselben mit Kali die Bildung von Salicylsäure.

Metabrombenzoës. Baryum ist nach C. Böttiger (4) in Wasser ungemein schwer löslich, während sich das orthobrombenzoës. Salz zum Syrup verdunsten läßt, ohne daß Abscheidung erfolgt. In gewöhnlichem Alkohol, namentlich heissem, ist das Salz der Metasäure leichter löslich. Die letztere Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig; man darf sie nicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren (?). Die wässrige Lösung ihrer Salze röthet sich im Sonnenlichte. Bei ihrer Darstellung aus Benzoësäure, Brom und Wasser bilden sich gleichzeitig Spuren der Orthosäure.

V. v. Richter (5) hat Seine (6) Methode zur Synthese

(1) Jahresber. f. 1866, 457. — (2) Jahresber. f. 1871, 481. — (3) Daselbst, 482 u. 607. Hier noch als *Metabrombenzoësäure* bezeichnet. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1779, Anm. (1). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1145. — (6) Jahresber. f. 1871, 481.

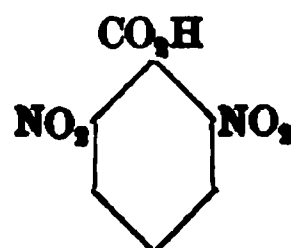
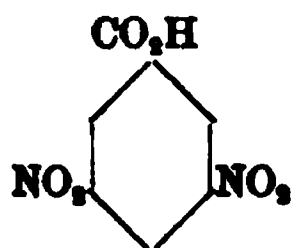
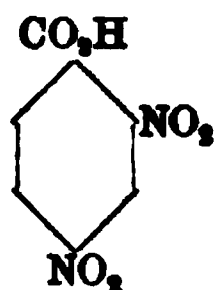
aromatischer Säuren auf das *Nitrodibrombenzol* angewendet und eine *Dibrombenzoësäure* erhalten, welche sowohl von der aus Benzoësäure durch Bromirung entstehenden, als von der Dibromdracylsäure Beilstein's und Geitner's (1) verschieden ist. Die Reaction des Cyankaliums auf das Nitrodibrombenzol (welches aus bei 89° schmelzendem Dibrombenzol dargestellt war und bei 84° schmolz) tritt schon bei 120° ein. Die durch Kochen des so erhaltenen Nitrils mit alkoholischer Kalilösung dargestellte Dibrombenzoësäure $C_7H_4Br_2O_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen, bei 151° schmelzenden Nadeln. Sie sublimirt unzersetzt. Das lufttrockene *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 6H_2O$ bildet kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Würzchen und verliert sein Krystallwasser bei 130°. Das *Calciumsalz* krystallisirt undeutlich und entspricht über Schwefelsäure getrocknet der Formel $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Es wird ebenfalls bei 130° wasserfrei. Beide Salze sind leicht löslich, ebenso auch das *Kaliumsalz*.

Wie C. Wurster (2) die aus Dinitrotoluol entstehende *Dinitrobenzoësäure*, so haben C. Wurster und G. Ambühl (3) auch die gewöhnliche, bei 202° schmelzende Dinitrobenzoësäure in das bei 63° schmelzende *Phenylendiamin* übergeführt, womit bewiesen ist, daß dieses und somit auch das gewöhnliche Dinitrobenzol, aus welchem es durch Reduction entsteht, nicht der Parareihe angehören können (4). Sie erreichten ihren Zweck dadurch, daß Sie die zunächst durch Reduction erhaltene, von Voit (5) und Griefs (6) näher untersuchte *Diamidobenzoësäure*, welche, für sich allein der trockenen Destillation unterworfen, nach einer Angabe von Griefs (7), die Sie bestätigt fanden, unter Ammoniakentwicklung verkohlt, als salzsaures Salz mit überschüssigem Barythydrat destillirten. Das erhaltene Phe-

(1) Jahresber. f. 1865, 385. — (2) Dieser Bericht S. 378. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 213. — (4) Vgl. H. Salkowski, dieser Bericht S. 378. — (5) Jahresber. f. 1856, 467. — (6) Jahresber. f. 1870, 799. — (7) Jahresber. f. 1872, 780.

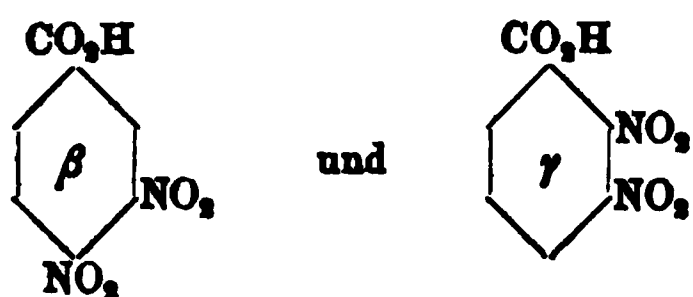
nylendiamin schmolz bei 62 bis 63° und siedete zwischen 268 und 276°.

P. Griefs (1) ist bei der Untersuchung des durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf *Ortho*- (früher *Meta*-) *Nitrobenzoesäure* (2) entstehenden Products zu sehr interessanten Resultaten gekommen. Er fand in demselben neben *Trinitroresorcin* (Styphninsäure) drei isomere *Dinitrobenzoesäuren* auf, von denen zwei neu sind. Die eine der letzteren, vom Schmelzpunkt 177°, giebt bei der Reduction die schon früher von Griefs (3) als *α -Diamidobenzoesäure* beschriebene Säure und durch trockene Destillation derselben das bei 140° schmelzende *Phenylendiamin*. Die andere, welche den Schmelzpunkt (202°) der gewöhnlichen [Cahours'schen (4)] Dinitrobenzoesäure besitzt, sich von dieser aber durch große Löslichkeit des Baryumsalzes unterscheidet, zerfällt bei der trockenen Destillation gerade auf in Kohlensäure und gewöhnliches Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 90°) und liefert bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure direct das bei 63° schmelzende Phenylendiamin. Die dritte Säure schmilzt bei 179° und giebt bei der Reduction ebenfalls direct das bei 63° schmelzende Phenylendiamin, weshalb sie höchst wahrscheinlich mit der Säure von Tiemann und Judson (5) identisch ist. Da nun auch noch eine dritte Dinitrobenzoesäure, nämlich die gewöhnliche (Cahours'sche), wie C. Wurster und G. Ambühl (vgl. den vorigen Artikel) fanden und Griefs bestätigte, nach der Reduction das bei 63° schmelzende Phenylendiamin liefert, so kann dieses nur die Stellung 1, 3 und die Dinitrobenzoesäuren, aus denen es entsteht, die Formeln



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1228. — (2) Jahresber. f. 1872, 587; die Ausbeute an derselben beträgt nach neueren Versuchen gegen 20 Proc. der angewandten Benzoesäure. — (3) Jahresber. f. 1872, 728. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 533. — (5) Jahresber. f. 1870, 688; vgl. C. Wurster, dieser Bericht 8. 383.

haben, von denen die erste der Säure von Tiemann und Judson (aus Dinitrotoluol), die zweite der gewöhnlichen, die dritte der neuen (aus Orthonitrobenzoesäure entstehenden) zukommt. Das von Griefs (1) aufgefundene Phenylendiamin vom Schmelzp. 99° entsteht aus *zwei* isomeren Diamidobenzoësauren [β - und γ - von Griefs (2)], zu denen die zugehörigen Dinitrosäuren noch unbekannt sind; sie müßten nach den Formeln



constituirt sein. Das dritte Phenylendiamin (Schmelzp. 140°) entsteht nur aus *einer* Dinitrobenzoesäure, ist also ein Parade-
 rivat. Durch diese Thatsachen ist ein von jeder weiteren Vor-
 aussetzung als der der Ringformel unabhängiger Beweis für die
 „Stellung“ nicht zur Parareihe gehöriger zweifach substituierter
 Benzolabkömmlinge geliefert. Die sich speciell für die drei
 Phenylendiamine, das gewöhnliche Dinitrobenzol u. s. w. er-
 gebende Schlussfolgerung befindet sich in vollständigem Ein-
 klang mit den Resultaten von Meyer und Wurster (3)
 und H. Salkowski (4). — Ueber die Darstellung und Eigen-
 schaften der besprochenen Säuren möge hier noch Folgendes
 Platz finden. Zur Darstellung trägt man 1 Th. Orthonitrobenzoë-
 säure allmählich in 10 Th. einer gelinde erwärmten Mischung
 gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure
 ein, läßt noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gelinde sieden und gießt in
 kaltes Wasser. Ein Theil der entstandenen Säuren scheidet
 sich sogleich als bald erstarrendes Oel ab, der Rest erst nach
 3 bis 4 Wochen. Die Trennung derselben geschieht durch die
 Baryumsalze. Die *Styphninsäure* (5) wurde in scharf ausge-
 bildeten, blaßgelben, sechseitigen Prismen von schwach adstrin-

(1) Jahresber. f. 1871, 710. — (2) Jahresber. f. 1872, 728. — (3) Jahresber.
 f. 1872, 684. — (4) Daselbst, 713. — (5) Schreder, Jahresber. f. 1871, 477.

girendem Geschmack erhalten. Der Schmelzpunkt (175°) und die Zusammensetzung des *Baryumsalzes* $C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O$ (kleiner, gelber, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslicher rhombischer Prismen, die ihr Krystallwasser erst bei 200° verlieren) wurde übereinstimmend mit den Angaben von Stenhouse (1) gefunden. Die 1. 2. 5 *Dinitrobenzoësäure* (2) scheidet sich aus der kalten wässerigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in gut ausgebildeten Prismen, aus der heiss gesättigten Lösung als ein Oel ab, das erst nach und nach zu Krystallen erstarrt. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 177° , aber auch unter kochendem Wasser. Das *Baryum Salz* ist lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba + 4H_2O$ und wird schon bei 115° wasserfrei. Es krystallisirt in fast weissen, länglich-sechseitigen Blättchen, die sich schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Die Säure giebt reducirt, wie erwähnt, α -Diamidobenzoësäure. — 1. 2. 6 *Dinitrobenzoësäure* löst sich in kochendem Wasser reichlich und scheidet sich daraus beim Erkalten als Brei feiner, verfilzter, weisser Nadeln aus, die bei 202° , aber nicht unter Wasser schmelzen. Das *Baryum Salz*, lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse, höchst lösliche Nadeln. Es beginnt schon oberhalb 130° sich wie die freie Säure in Kohlensäure und Dinitrobenzol zu spalten und erleidet diese Zersetzung theilweise schon beim Einkochen seiner wässerigen Lösung. — Die 1. 2. 4 *Dinitrobenzoësäure* krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, weissen, stark glänzenden spröden Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in oft zolllangen rhombischen Prismen und Tafeln. Sie schmilzt bei 179° , aber auch in kochendem Wasser. Ihre Löslichkeit gleicht der der 1. 2. 5 Säure. Dagegen ist das in weissen rhombischen oder sechseitigen Tafeln krystallisirende *Baryum Salz*, lufttrocken $[C_7H_3(NO_2)_2O_2]_2Ba + 3H_2O$, schon in kaltem

(1) Jahresber. f. 1871, 477. — (2) CO_2H bei 1.; so auch in den folgenden Formeln.

Wasser ziemlich leicht löslich. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst gegen 180° . — Die Reduction der beiden zuletzt besprochenen Säuren wurde schon erwähnt. Alle drei schmecken intensiv bitter.

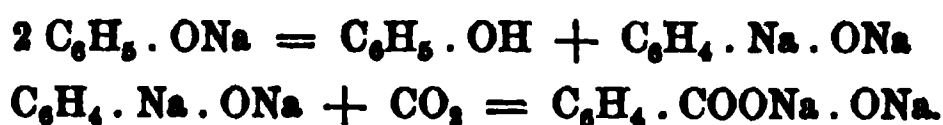
H. Kolbe (1) theilte Weiteres über die Synthese (2) von *Salicylsäure* und *Paraoxybenzoësäure* mit. Beim Auflösen von Natrium in heißem Phenol im trockenen Kohlensäurestrome entsteht neben salicyls. Natron stets mehr oder weniger kohlen. Natron und Phenolnatrium. Kolbe beobachtete nun, daß ein Product, welches sich besonders reich an Phenolnatrium und relativ arm an salicyls. Natron erwies, als es nochmals unter stärkerem Erhitzen mit Kohlensäure behandelt wurde, eine reiche Ausbeute an Salicylsäure lieferte. Dies veranlaßte ihn zur Wiederaufnahme der früher mit Lautemann gemachten Versuche, Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure darzustellen. Das Resultat derselben entsprach der Voraussetzung. Nachdem B. Mohr festgestellt hatte, daß die letztgenannte Reaction schon unter 100° beginnt, am raschesten und vollständigsten sich aber bei 170 bis 180° vollzieht, blieb Kolbe bei nachstehendem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure stehen. Man löst in käuflicher starker Natronlauge von bekanntem Gehalt so viel krystallisirtes Phenol, daß das Natron und Phenol sich gerade sättigen (3), dampft die Lösung in einem flachen eisernen Gefäß ein und erhitzt die resultirende, zuerst zähe Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Das so erhaltene trockene Phenolnatrium, welches stets röthlichgelb und sehr hygroskopisch ist, wird in einer metallenen Retorte langsam erhitzt und mit dem Einleiten der trockenen Kohlensäure begonnen, wenn die Temperatur im Innern des Retorteninhaltes etwa 100° erreicht hat.

(1) J. pr. Chem. [2] 10, 89; Chem. Centr. 1874, 617 u. 632. — (2) Jahresber. f. 1873, 620. — (3) Bei Verabsäumung dieser Vorsichtsmaßregel hat das resultirende Phenolnatrium ein anderes Ansehen und liefert auch viel weniger Salicylsäure.

Man läßt dann die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden gegen 180° erreicht hat. Erst nach längerem Einleiten fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt erhitzt man bis auf 220 bis 250° und unterbricht die Operation, sobald bei dieser Temperatur und beständigem Einleiten von Kohlensäure kein Phenol mehr übergeht. Der graulichweiße Rückstand besteht aus *natrium-salicyls.* (sog. *basisch salicyls.*) *Natron*. Da ferner das abdestillirte Phenol genau die Hälfte des angewendeten beträgt, so verläuft die Reaction nach der Gleichung :



und zwar ist Kolbe der Ansicht, daß zuerst ein *Dinatrium-phenol* $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{ONa}$ entsteht, auf welches dann die Kohlensäure weiter einwirkt :



Das natriumsalicyls. *Natron* verändert sich selbst bei 300° nicht. Aus seiner dunkelbraunen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure als dicker Brei aus. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren und, falls sie absolut rein sein soll, dann noch durch Ueberführen in den Methyl- oder Aethyläther und Zersetzen desselben gereinigt. Bei Anwendung von Phenolcalcium oder Phenolbaryum an Stelle des Phenolnatriums erhält man dasselbe Resultat, jedoch geringere Ausbeute. Phenolkalium liefert dagegen je nach der angewendeten Temperatur *Salicylsäure* oder *Paraoxybenzoësäure* oder ein Gemenge beider. Hartmann fand, daß bei 4stündigem Erhitzen desselben bei Wasserbadwärme im trockenen Kohlensäurestrom nur Spuren einer sich als Salicylsäure erweisenden Säure entstehen. Bei 135 bis 145° bilden sich große Mengen Salicylsäure, aber keine Paraoxybenzoësäure; bei 170 bis 210° dagegen, wenn man mit dem Einleiten der Kohlensäure nicht vor 170° beginnt, fast absolut reine Paraoxybenzoësäure (1). Genau zu denselben Producten

(1) Bei einem letzten, unter Erhitzung auf 220 bis 260° angestellten Ver-

gelangte Ihle, als Er Kalium und Kohlensäure bei den entsprechenden Temperaturen auf Phenol einwirken liefs. Die auch früher schon (1) hierbei beobachtete Bildung von Salicylsäure ist also *nicht* auf einen Natriumgehalt des Kaliums zurückzuführen. Andererseits fand Mohr, dafs Phenolnatrium sowohl bei 200 bis 220°, als bei 240 bis 280° immer nur Salicylsäure ohne eine Spur Paraoxybenzoësäure gab. Für die Natur des entstehenden Productes ist also nicht allein die angewendete Temperatur, sondern auch die Natur des angewendeten Metalles maafsgebend. In welcher Weise Kolbe dieses Resultat durch die Formeln der drei Oxybenzoësäuren, welche sich auf Seine, von der Kekulé's bekanntlich vollständig abweichende Ansicht von der Constitution des Benzols stützen, zu erklären sucht, müssen wir hier unerörtert lassen. Ebenso kann hier nur auf die Versuche hingewiesen werden, welche Derselbe mit Bezug auf die von Ihm beobachtete *gährungs- und fäulniswidrige Wirkung* der Salicylsäure anstellte, sowie auf ähnliche Versuche von W. Knop (2), J. Müller (3) und F. v. Heyden (4), welch Letzterer die Salicylsäure nach der Kolbe'schen Methode fabrikmäfsig darstellt.

In einem Aufsatze, betitelt „chemischer Rückblick auf das Jahr 1874“ theilt H. Kolbe (5) folgende Resultate einer Untersuchung von Ost über das *Verhalten der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gegen Alkalihydrate* mit : 1) 1 Mol. *Salicylsäure* mit 2 bis 2½ Mol. Kalihydrat auf 220° erhitzt liefert sog. basisch-paraoxybenzoës. Kali, Phenol und kohlen. Kali. 2) 1 Mol. *Salicylsäure* mit 3 Mol. Kalihydrat bis 250° erhitzt erfährt keine Veränderung; bei 300° erfolgt vollständige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure. 3) 1 Mol. *Salicylsäure* mit 4 Mol. Kalihydrat bleibt bei 270° unverändert; bei 300° er-

sich resultirte weder Salicylsäure noch, wie es scheint, Paraoxybenzoësäure, sondern eine in Wasser leichter lösliche, noch nicht näher untersuchte Säure. — (1) Jahresber. f. 1878, 621. — (2) J. pr. Chem. [2] 110, 351. — (3) Dasselbst, 444. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1525 (Corresp.). — (5) J. pr. Chem. [2] 110, 451.

folgt partielle Zersetzung ohne Bildung von Paraoxybenzoësäure. 4) 1 Mol. Salicylsäure mit 6 Mol. Kalihydrat längere Zeit auf 300° erhitzt erleidet keine Veränderung. 5) 1 Mol. Salicylsäure vereinigt sich mit 2 Mol. Natronhydrat zu sog. basischem Salz, welches bis 300° sich nicht verändert. 6) 1 Mol. salicyls. Natron mit 2 Mol. Natronhydrat $\frac{1}{4}$ Stunde auf 300° erhitzt zerfällt nur partiell in Phenolnatrium und kohlen. Natron. 7) 1 Mol. salicyls. Natron mit 3 bis 6 Mol. Natronhydrat $\frac{1}{4}$ Stunde auf 300° erhitzt zersetzt sich fast völlig in Phenolnatrium und kohlen. Natron. 8) 1 Mol. salicyls. Natron mit 7 Mol. Natronhydrat auf 300° erhitzt bleibt fast ganz unverändert. 9) *Paraoxybenzoësäure* verhält sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen genau wie Salicylsäure; mit Natronhydrat erleidet sie keine Veränderung, außer bei Anwendung von 3 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Paraoxybenzoësäure, wobei nach längerem Erhitzen kleine Mengen Phenol nachweisbar sind. — Hält man hiermit zusammen, daß salicyls. Natron beim Erhitzen auf 220° sog. basisches salicyls. Natron, Kohlensäure und Phenol, salicyls. Kali dagegen basisches paraoxybenzoës. Kali liefert (während bei 150° noch keine Spur Paraoxybenzoësäure entsteht), und ferner, daß trockenes Phenolkalium, bis 150° im Kohlensäurestrom erhitzt in salicyls. Kali, bis 220° dagegen in paraoxybenzoës. Kali übergeht, so folgt, daß bei der zur Ortsbestimmung der Atome im Molekül benutzten beliebten Methode des Schmelzens mit Kalihydrat oder Natronhydrat für die Natur der resultierenden Verbindungen drei Momente von wesentlicher Bedeutung sind : 1) die Natur des zum Schmelzen verwendeten Alkalis, 2) die angewendete Gewichtsmenge, 3) die Schmelztemperatur.

L. B. Hall (1) hat beim Nitriren von Salicylsäure neben der gewöhnlichen *Nitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 228° noch zwei andere erhalten. Die bisher bekannte Säure ist die schwerlöslichste. Aus ihrer mit Baryt neutralisirten Mutterlauge kry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1820.

stallisirte das Baryumsalz der *zweiten*, bei 124° schmelzenden Säure. Dieselbe bildet lange farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol. Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothblaue Färbung. Das *Kaliumsalz* derselben $C_6H_3(NO_2)OK \cdot COOK$ bildet lange gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, ebenso das *Magnesiumsalz* $C_6H_3(NO_2)O \cdot COOMg, 3H_2O$, welches sein Krystallwasser erst bei 190° verliert. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)OH \cdot COO]_2Ba$; kry- stallisirt aus der gesättigten Lösung in Schuppen, aus der ver- dünnten in zarten Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich. *Bleisalz* $C_6H_3(NO_2)O \cdot COOPb$; gelber, in heissem Wasser we- nig löslicher Niederschlag. *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)OH \cdot COOAg$; glänzende, bräunliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Die *dritte* Nitrosalicylsäure wurde aus den Mutterlaugen des Ba- ryumsalzes der zweiten erhalten und bildet lange farblose, we- nig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218° ; ihr *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)OH \cdot COO]_2Ba + 4H_2O$ derbe, harte, hellgelbe Krystallkrusten. Es verliert sein Wasser vollständig erst bei 180° .

E. Demole (1) hat die Angabe von Lautemann (2), dass *Oxysalicylsäure* aus *Jodsalicylsäure* bei trockener Destil- lation ein Gemisch von wenig *Hydrochinon* mit viel *Brenzca- techin* liefert, einer genaueren Prüfung unterworfen. Er fand in Uebereinstimmung mit Liechti (3), dass reine Monojodsali- cylsäure nicht, wie Lautemann angiebt, bei 196° , sondern bei 184° , und reine aus derselben durch Schmelzen mit Kali darge- stellte Oxysalicylsäure nicht bei 193° , sondern bei 183° schmilzt. Er ist der Ansicht, dass das Resultat Lautemann's bedingt worden sei durch einen Gehalt der von Letzterem verarbeiteten Jodsalicylsäure an Dijodsalicylsäure (4). Reine *Dijodsalicyl- säure* liefert nämlich, wie Demole fand, beim Schmelzen mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1486. — (2) Jahresber. f. 1861, 397. — (3) Jahresber. f. 1870, 692 u. 696. — (4) Demole meint, dass die Analysen und Schmelzpunktbestimmungen Lautemann's an verschiedenen Präparaten ausgeführt sind.

Kali neben Oxysalicylsäure *Protocatechusäure* (1), wodurch sich die Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation erklärt. In der That fand Er, daß auch aus unreiner, bei 180 bis 186° schmelzender Jodsalicylsäure ein Gemisch von Oxysalicylsäure und Protocatechusäure erhalten wird. Aber auch die durch Constanz des Schmelzpunktes und fractionirte Löslichkeitsbestimmungen (welche eine Löslichkeit in 53 Th. Wasser von 16° ergaben) als absolut rein erkannte Oxysalicylsäure giebt bei der Destillation neben Hydrochinon mitunter etwas Brenzcatechin.

P. Weselsky (2) hat die von Ihm (3) angekündigten *jodirten Säuren* genauer beschrieben. Das Jodirungsverfahren, welches dem vermittelt Jod allein oder Jod und Jodsäure bei Weitem vorzuziehen ist, bestand darin, daß in die mit Alkohol von 90 Volproc. bereitete Lösung abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd eingetragen wurde, und zwar in drei Versuchsreihen 1, 2 und 4 Mol. Jod auf 1 Mol. der Säure. Die Flüssigkeit erwärmt sich bei der Reaction, jedoch nicht über 40°; äußere Wärme anzuwenden war nie erforderlich. 1) *Jodsalicylsäuren*. Bei Anwendung von 1 Mol. Jod auf 1 Mol. Salicylsäure entsteht neben *Monojodsalicylsäure* ($2 \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 + 2 \text{J}_2 + \text{HgO} = 2 \text{C}_7\text{H}_5\text{JO}_3 + \text{HgJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$) stets *Dijodsalicylsäure*. Man trennt sie von einander vermittelt der Baryumsalze, nachdem etwas gelöstes Quecksilberjodid durch Verdunsten der alkoholischen Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Sodalösung abgeschieden ist. Mit 2 Mol. Jod entsteht vorwiegend *Dijodsalicylsäure*. Die Eigenschaften beider Säuren fand Weselsky übereinstimmend mit der Beschreibung Lautemann's (4). Des Letzteren *Trijodsalicylsäure* konnte weder bei Anwendung von 3 Mol., noch von 4 Mol. Jod, welche nicht mehr vollständig entfärbt wurden, erhalten werden. *Nitrojodsalicylsäure* entsteht neben *Nitrodijodphenol* (5) beim Behandeln von Nitrosalicyl-

(1) Gallussäure wurde hierbei nicht beobachtet (vgl. Lautemann). — (2) Ann. Chem. **174**, 99. — (3) Jahresber. f. 1873, 621. — (4) Jahresber. f. 1861, 893; vgl. den vorhergehenden Artikel. — (5) Dieser Bericht S. 465.

säure mit Jod und Quecksilberoxyd. Die Lösung des aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällten Rohproductes in kohlenst. Kali liefert zuerst das Kaliumsalz des Nitrodijodphenols, dann das der *Nitrojodsalicylsäure* $C_7H_4J(NO_2)O_3$. Letztere bildet feine gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_7H_3K_2J(NO_2)O_3 + 3 H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in kleinen orangeröthen Nadeln. Das schwerer lösliche *saure Kaliumsalz* $C_7H_3KJ(NO_2)O_3 + 2 H_2O$ bildet kleine orangegelbe Warzen. Die entsprechenden *Baryumsalze* stellen fast mennigrothe Nadeln dar; das saure hat die Formel $[C_7H_3J(NO_2)O_3]_2Ba + 6 H_2O$. — Aus Oxybenzoësäure entsteht immer nur *Monojodoxybenzoësäure* neben *Dijodphenol*, dessen relative Menge mit der des angewendeten Jods steigt. Man trennt beide mit siedendem Wasser, welches das Dijodphenol größtentheils ungelöst läßt. Die Säure bildet feine, meist zu Gruppen vereinigte Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, völlig in siedendem. Eine Dijodsäure ist nicht zu erhalten. *Nitrojodoxybenzoësäure* $C_7H_4J(NO_2)O_3$ stellt citrongelbe, in Wasser schwer, in heißem Weingeist leicht lösliche Kryställchen dar; das *saure Baryum Salz* $[C_7H_3J(NO_2)O_3]_2Ba + 6 H_2O$ dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln. — Aus Paroxybenzoësäure entsteht je nach der angewendeten Menge Jod *Mono-* oder *Dijodparaoxybenzoësäure*, welche beide schon von Peltzer (1) beschrieben sind, daneben etwas *Trijodphenol*, welches früher für eine Tetrajodsäure gehalten wurde. Weselsky fand die Angaben Peltzer's bestätigt. — *Nitrojodparaoxybenzoësäure* aus Nitroparaoxybenzoësäure bildet citrongelbe leichte Nadeln, das *neutrale Baryum Salz* $C_7H_3BaJ(NO_2)O_3 + 2 H_2O$ kurze zinnoberrothe Nadeln mit grünem Metallglanz, das *saure Baryum Salz* $(C_7H_3J(NO_2)O_3)_2Ba + 4 H_2O$ glänzende, morgenrothe, flache Nadeln und Tafeln. Neben dieser Säure entsteht gleichzeitig das oben beschriebene *Paradijodnitrophenol*, dessen (bei 120° der Formel $C_6H_2KJ_2(NO_2)O$ entsprechendes) *Kalialz* zuerst herauskrystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1868, 556.

Um weiteren Aufschluss über die Constitution der *Dioxybenzoësäure* aus Disulfobenzoësäure (1) zu erlangen, unterwarfen L. Barth und C. Senhofer (2) das Kaliumsalz der letzteren mit Cyankalium der Destillation und erhielten hierbei ein Nitril, welches nach der Reinigung durch Umkrystallisiren und Sublimiren den Schmelzpunkt 158 bis 159° besaß. Genau dasselbe Nitril wurde auch aus *Benzoldisulfosäure* erhalten, welche nach Hofmann und Buckton (3) dargestellt war und beim Schmelzen mit Kali fast die theoretische Menge Resorcin lieferte. Beide Nitrile gaben mit alkoholischer Kalilösung reine *Isophthal-säure*. Betreffs der hieran geknüpften, noch zu keiner Entscheidung führenden Betrachtungen über die Constitution der Dioxybenzoësäure verweisen wir auf die Abhandlung. Die Schlüsse, welche Barth und Senhofer aus Ihren Versuchen über die Benzoldisulfosäure ziehen, sind weiter unten (4) besprochen.

J. Stenhouse (5) erhielt beim Erhitzen von *Protocatechusäure* mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° eine chlorhaltige Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff farblose Nadeln bildet.

Nach H. R. Procter (6) absorbirt eine mit schwach alkalisch reagirendem arsens. Kali oder Natron versetzte Lösung von *Gallussäure* Sauerstoff aus der Luft und wird intensiv grün (noch in Verdünnungen von 1 : 20000 deutlich). Verdünnte Säuren verwandeln die Farbe in purpurroth, starke in blafsgelb; nur die erstere Färbung wird durch Alkalien wieder in Grün übergeführt. Oxydirende Agentien bewirken im Allgemeinen Bräunung, reducirende Entfärbung. Gerbsäure (7) giebt die

(1) Jahresber. f. 1872, 542. — (2) Ann. Chem. **174**, 285; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 221; Monit. scientif. [3] **4**, 833. — (3) Jahresber. f. 1856, 516. — (4) Dieser Bericht, aromatische Sulfosäuren. — (5) Ann. Chem. **177**, 190; Chem. News **29**, 95. — (6) Chem. Soc. J. [2] **12**, 509; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 43. — (7) Die Angabe in dem Referat in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 598 ist hiernach zu berichtigen.

Reaction *nicht*, Pyrogallussäure verhindert sie. Flückiger (1) bemerkt hierzu, daß diese Reaction nur von der schwachen alkalischen Reaction des arsens. Alkalis abhängt und ebenso durch die Phosphate, Borate, Silicate und Carbonate der Alkalien, sowie durch jedes freie Alkali hervorgerufen wird, vorausgesetzt, daß dessen Menge nicht zu groß ist. Eine andere von Flückiger zur Unterscheidung der Gallussäure von Gerbsäure empfohlene Reaction (gegen oxydfreie Eisenvitriollösung mit und ohne Zusatz von essigs. Natron) ist schon von Wackenroder (2) beschrieben.

Nach J. Stenhouse (3) entsteht beim Erhitzen von *Gallussäure* mit überschüssigem Brom auf 100° unter Kohlensäureentwicklung *Tribrompyrogallol*. Während man beim Erhitzen von *Tannin* mit käuflichem, nicht getrocknetem, überschüssigem Brom auf 100° ebenfalls Tribrompyrogallol erhält, bildet sich unter gleichen Umständen bei Abwesenheit von Wasser eine dunkelbraune amorphe Masse. Dieses Verhalten des Tannins bestätigt die Ansicht Schiff's (4), daß Tannin Digallussäureanhydrid ist.

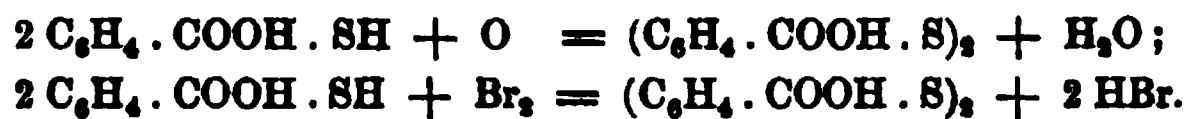
Eine von Fr. Frerichs (5) ausgeführte neue Untersuchung der von Hübner und Upmann (6) dargestellten *Thihydro-, Dithio- und Bromthihydrobenzoësäure* hat zu einer wesentlichen Berichtigung der früheren Angaben geführt. Den Ausgangspunkt bildete das ausgezeichnet und deutlich einheitlich krystallisierende saure sulfibenzoës. Natrium (7). Die hieraus nach früher beschriebener Methode dargestellte (*Meta-?*) *Thihydrobenzoësäure* $C_6H_4 \cdot SH \cdot COOH$ bildet, im trockenen Kohlensäurestrom sublimirt, farblose zarte Blättchen vom Schmelzpunkt 146 bis 147°, ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die trockene Säure ist an der Luft unzersetzt flüchtig, die feuchte geht dagegen leicht in die unten beschriebene Di-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 83. — (2) Gmelin's Handbuch 6, 815. — (3) Ann. Chem. 177, 189; Chem. News 29, 95. — (4) Jahresber. f. 1871, 628. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 792. — (6) Jahresber. f. 1870, 691. — (7) Bezüglich der Nomenclatur vgl. Jahresber. f. 1873, 656, Anm. (2).

thiobenzoësäure über. Die Salze der Säure wurden meistens aus der Ammonsalzlösung durch doppelten Austausch gewonnen. Die Schwerlöslichkeit und Farbe einiger derselben spricht dafür, daß das Metall zunächst an den Schwefel gebunden ist. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4 \cdot COOH \cdot S)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet einen fast weißen, das *Kupfersalz* $C_6H_4 \cdot S(CuOH) \cdot COOH$ einen grünen, das *Silbersalz* $C_6H_4 \cdot COOH \cdot SAg$ einen citrongelben, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag. Das *Bleisalz* $C_6H_4 \cdot COOH \cdot S(PbOH) + 2H_2O$ oder $C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot Pb \cdot S + 3H_2O$ (1) wird unmittelbar aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Thihydrobenzoësäure durch essigs. Blei als citrongelber Niederschlag gefällt. Das *Quecksilbersalz* $(C_6H_4 \cdot COOH \cdot S)_2Hg$ scheidet sich aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in der freien Säure als haarfeine farblose Nadeln ab. — (*Meta-?*) *Dithioben-*

zoësäure $C_6H_4 \cdot COOH \cdot S$
 $C_6H_4 \cdot COOH \cdot S$ (2) entsteht sehr leicht aus der Thi-

hydrobenzoësäure auf oben angegebene Art oder bei der Behandlung mit Bromwasser :



Sie ist schon von Hübner und Upmann [als Thihydrobenzoësäure (3)] beschrieben und mit der von Griefs (4) durch Zersetzung der Goldchloridverbindung der Diazobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure identisch. Sie bildet einen

(1) Laut Druckfehlerverzeichniss. — (2) Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß unter dem Namen *Dithiobenzoësäure* bereits eine ganz andere Säure von Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. f. 1868, 582) beschrieben ist. — (3) Dies ergibt sich wenigstens aus den Eigenschaften der Säure, während Frerichs sagt: „Diese Säure ist schon von Hübner und Upmann ganz rein dargestellt worden, es konnten daher fast alle schon bekannten Angaben über diese Säure bestätigt werden“ und ferner angibt, das Verhalten der (von H. und U.) untersuchten Thihydrobenzoësäure hätte darauf hingewiesen, „daß sie mit Dithiobenzoësäure verunreinigt sei“. Auch die Säure von Ador (Jahresber. f. 1871, 609) ist nach den angegebenen Eigenschaften nicht Thihydrobenzoësäure, sondern Dithiobenzoësäure. — (4) Jahresber. f. 1870, 690.

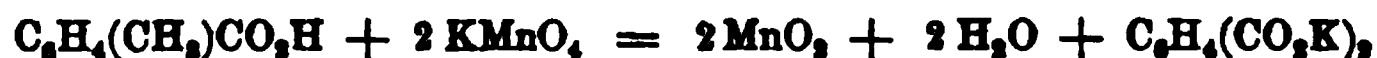
in Wasser kaum, in Alkohol schwer löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag und schmilzt bei 242 bis 244°. Die Salze wurden durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz als unlösliche Niederschläge erhalten und erinnern nicht mehr an die Metallsalze der Benzolsulphydrate. *Baryumsalz* $(C_6H_4 \cdot S \cdot COO)_2Ba + 3H_2O$, enthält nach langem Verweilen über Schwefelsäure nur $2\frac{1}{2} H_2O$; weiß. *Kupfersalz* $[C_6H_4 \cdot S \cdot COO(CuOH)]_2 + 5H_2O$; von hellblauer Farbe. *Bleisalz* $(C_6H_4 \cdot S \cdot COO)_2Pb + H_2O$; weißer Niederschlag. *Silbersalz* $C_6H_4 \cdot S \cdot COOAg + 3H_2O$; gelblichweiß. Entsteht nicht aus der freien Säure und Silbernitrat. Das *Quecksilbersalz* konnte nicht rein erhalten werden. — *Metabrom-(ortho-?)thihydrobenzoë-säure* $C_6H_3Br \cdot SH \cdot COOH$ wurde aus dem flüssigen Bromsulfobenzoësäurechlorid (?) durch Einwirkung von Wasserstoff dargestellt und bildet zarte, farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallblätter von gröfserer Beständigkeit als die Thihydrobenzoësäure; ist unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 192 bis 194°. Das *Bleisalz* $C_6H_3Br \cdot COOH \cdot S(PbOH) + 2H_2O$ oder $C_6H_3Br \cdot COO \cdot Pb \cdot S + 3H_2O$ fällt aus dem Ammonsalze durch Bleiacetat als citrongelber, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

P. Jannasch und A. Dieckmann (1) erhielten durch Oxydation von Bromparaxylol (aus krystallisirendem Paraxylol)(2) *Parabromtoluylsäure*. Zur Darstellung derselben tröpfelt man in eine Lösung von 5 bis 10 g Chromsäure in 100 g Eisessig das Bromxylol, erwärmt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, fällt mit Wasser, destillirt unzersetztes Bromxylol mit Wasserdämpfen ab und wäscht die abfiltrirte Säure aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, schwierig in kochendem und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden, bei 203·5 bis 204° schmelzenden Nadeln. Sie sublimirt in glänzenden länglichen Blättern. Sie ist wahrscheinlich iden-

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 88. — (2) Dieser Bericht S. 387.

tisch mit der von Landolph (1) aus Bromcymol erhaltenen Säure. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in kurzen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bedeutend leichter in heißem. Das *Calciumsalz* $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet kurze, harte, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist in Wasser etwas leichter löslich als das Baryumsalz.

Der bisher noch fehlende directe Uebergang von der Salicylsäurereihe zur Reihe der Phtalsäure ist von W. Weith (2) durch Oxydation der *Orthotoluylsäure* zu *Phtalsäure* aufgefunden worden. Diese Reaction gelingt bei Anwendung einer alkalischen Lösung der Orthotoluylsäure und einer Lösung von *Kaliumpermanganat* als Oxydationsmittel. Die benutzte reine Orthotoluylsäure war aus Orthotolylsenföhl (3) erhalten und schmolz bei 102° . Sie wurde in Natronlauge gelöst und mit etwas mehr Kaliumpermanganat, als der Gleichung :

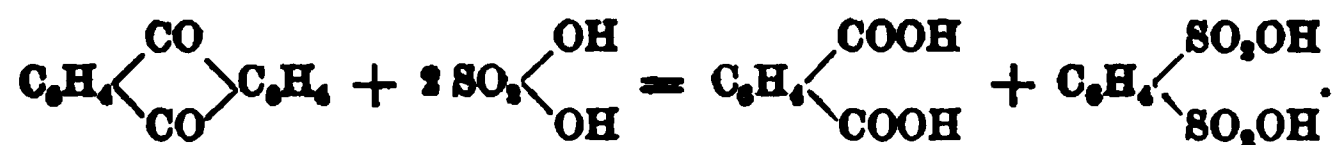


entspricht, etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die noch grüne Lösung durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Phtalsäure betrug 85 bis 90 Proc. vom Gewicht der angewendeten Orthotoluylsäure. Die Reaction beruht darauf, daß Phtalsäure in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat nur schwierig angegriffen wird. Durch Chromsäuremischung wird die Orthotoluylsäure aus Orthotolylsenföhl ebenso wie nach Fittig und Ramsay (4) die aus Orthotoluolsulfosäure dargestellte vollständig verbrannt. Dasselbe wies P. Jannasch (5) für die Orthotoluylsäure aus Orthoxylol (6) nach.

W. Weith und R. Bindschedler (7) beobachteten bei der fabrikmäßigen Darstellung von Anthrachinonsulfosäure die

(1) Jahresber. f. 1872, 555. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1057. — (3) Jahresber. f. 1873, 616. — (4) Dasselbst, 624. — (5) Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 110. — (6) Jahresber. f. 1872, 366. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1106.

Bildung erheblicher Mengen von *Phtalsäure*. Im Fabrikbetriebe wird 1 Th. gereinigtes Anthrachinon mit 3 bis 4 Th. rauchender Schwefelsäure in einem mit Abzugsrohr versehenen Kessel auf 270° erhitzt. In dem Abzugsrohr verdichtet sich das Phtalsäureanhydrid, dessen Menge oft bis 10 Proc. des angewendeten Chinons beträgt. Dasselbe Resultat wurde im Kleinen mit völlig reinem Anthrachinon erhalten. Weith und Bindschedler geben für diese Bildung der Phtalsäure, in welcher Sie einen directen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des Anthrachinons als Keton der Phtalsäure sehen, die Gleichung:



Die hiernach zu erwartende Benzoldisulfosäure müßte in den Mutterlaugen der Alizarinfabrikation in Form eines Dioxybenzols enthalten sein. Bisher wurde in denselben nur Benzoësäure aufgefunden.

J. Schreder (1) theilte Seine (2) Versuche über die *Oxydationsproducte des Colophoniums* ausführlicher mit. In eine aufwärts gerichtete Retorte von 10 l Inhalt bringt man 100 g gepulvertes Colophonium und 2 l Salpetersäure (1 Vol. käufliche concentrirte Säure auf 2 Vol. Wasser) und erhitzt zum Sieden. Das Colophonium schmilzt, wird bald unter massenhafter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen und bildet einen orangegelben zähen Schaum. Nach 6 bis 8 stündigem Sieden fügt man abwechselnd neues Harz und concentrirte Salpetersäure zu, bis man etwa 1 kg Harz in der Retorte hat, deren Inhalt stets im Sieden erhalten wird. Dieß nimmt etwa 14 Tage in Anspruch. Die weingelbe Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz sich nur trüben, aber keine klumpige Harzausscheidung geben darf, wird dann abdestillirt, bis der Rückstand leicht zu schäumen beginnt. Diesen gießt man noch heiß in das 10fache Volum kalten Wassers, trennt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen firnifsartigen Harz und verdampft zur Syrupconsistenz. Nach

(1) Ann. Chem. Pharm. 173, 98. — (2) Jahresber. f. 1878, 629.

einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, der vermittelst des Aspirators und poröser Thonplatten von der syrupösen Mutterlauge befreit und dann mit viel Wasser ausgekocht wird. Beim Abkühlen des Auszugs scheidet sich *Isophtalsäure* in feinen Nadeln aus, bei weiterem Concentriren zunächst noch etwas derselben Säure, dann eine Krystallisation von *Trimellithsäure*, welche durch Aufnehmen in Weingeist und Krystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die so erhaltene Trimellithsäure (durchschnittlich 30 g aus 500 g Colophonium) schmolz bei 218° (1), ihr *Anhydrid* (2) bei 157° . Mit Kalkmilch eingedampft und erhitzt gab sie Benzol. Das lufttrockene *Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_9H_5O_6)_2Ba_3 + 4H_2O$ (1) und verlor bei 160° $3H_2O$. Das *Silbersalz* $C_9H_5Ag_3O_6$ (bei 120° getrocknet) ist ein weißer, ziemlich lichtbeständiger, in viel Wasser löslicher Niederschlag. Aus der oben erwähnten syrupösen Mutterlauge konnte weiter kein krystallisirter Körper erhalten werden, doch gab sie nach nochmaliger Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine kleinere Menge einer Rohkrystallisation, die zum kleineren Theile aus Trimellithsäure, der Hauptsache nach aus *Terebinsäure* (3) bestand. — Im Anschluß hieran hat Schreder auch *Terpentinöl* oxydirt, indem Er in 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, welche mit 2 Vol. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt war, allmählich und unter Anwendung eines Rückflusskühlers 1 Vol. Terpentinöl eintrug, nach Beendigung der ersten stürmischen Reaction so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen nachgoß, bis das Oel verharzt war und endlich unter Entfernung des Kühlers so lange mit neuen Mengen Salpetersäure kochte, bis das Harz oxydirt und durch einen weißen Schlamm ersetzt war. Letzterer besteht aus roher *Terephtalsäure* (4). Die davon getrennte Mutterlauge

(1) Vgl. Baeyer, Jahresber. f. 1869, 589. — (2) Jahresber. f. 1878, 684. — (3) Schon von Bromeis, Ann. Chem. Pharm. 33, 297 (1842), als Oxydationsproduct des Colophoniums beschrieben. — (4) Aus 5 kg Terpentinöl wurden so 200 g reine Terephtalsäure gewonnen. Williams [Jahresber. f. 1878, 607, Anm. (6)] erhielt keine Terephtalsäure.

liefert nach der Abscheidung eines Harzes durch Wasserzusatz und nochmaliges Eindampfen zur Syrupconsistenz *Terebinsäure*.

Das *Chlorid* der *Terephtalsäure* schmilzt nach J. Schreder (1) bei 78° und siedet bei einer nicht mehr genau bestimm- baren Temperatur. Es besitzt einen stechenden zimmtähnlichen Geruch. *Isophhtalsäure* verflüssigt sich beim Erwärmen mit Phosphorchlorid; destillirt man nach dem Aufhören der Salz- säureentwicklung, so erhält man das Chlorid als ein bei 276° siedendes, schnell erstarrendes Oel. Nach der Rectification ist dasselbe fast geruchlos und schmilzt bei 41° .

J. Schreder (2) hat die *Schwefelverbindungen der iso- meren Phtalsäuren* nach der von Kekulé (3) aufgefundenen und von Weselsky (4) auf die Bernsteinsäure angewendeten Methode dargestellt, welche darin besteht, das entsprechende Säurechlorid zuerst mit Phenol in den Phenyläther umzuwandeln und diesen dann durch KSH zu zersetzen. Das scheinbar kür- zere Verfahren, das Säurechlorid direct mit KSH umzusetzen, ergab Schreder kein so günstiges Resultat. *Thiophtalsäure*: Der *Phtalsäurephenyläther* $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$ wird leicht erhalten durch Erhitzen von Phtalylchlorid (Siedep. 268°) mit der be- rechneten Menge Phenol bis zum Aufhören der Salzsäureent- wicklung und Umkrystallisiren des Productes aus heißem Al- kohol. Er bildet kleine verwachsene farblose Prismen, die bei 60° schmelzen und unverändert destilliren. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, unter Bildung von *Dinitrophenol* und *Nitro- phtalsäure*. Eine heiße alkoholische Lösung des Aethers löst die berechnete Menge Kaliumsulfhydrat unter Rothfärbung so- gleich auf. Nach Beendigung der Reaction durch viertelstün- diges Erwärmen fügt man Aether zu, wodurch ein Theil des gebildeten thiophtals. Kalis nebst Verunreinigungen als ein rothes Oel gefällt wird. Die davon abgegossene farblose Flüssigkeit

(1) In der unten citirten Abhandlung; vgl. Warren de la Rue und Müller, Jahresber. f. 1861, 423. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 704. — (3) Jahresber. f. 1867, 392. — (4) Jahresber. f. 1869, 538.

wird zum größten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, wodurch Phenol gefällt wird, und nach Entfernung desselben mit Salzsäure angesäuert. Die hierdurch in feinen Nadeln ausgeschiedene Säure wird durch Destillation gereinigt, wodurch man sie als farbloses, sofort erstarrendes Oel erhält. Die letzten Spuren von freiem Schwefel lassen sich jedoch nur durch Schmelzen mit fein vertheiltem Silber oder Quecksilber beseitigen. Nunmehr krystallisirt die Substanz aus Alkohol in prächtigen, oft mehrere Zoll langen, gebrechlichen Nadeln. Sie ist ein Anhydrid der Thiophtalsäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{S}$ und ihre Bildung erhellt aus den Gleichungen :



Thioterephtalsäure : Der auf analoge Art dargestellte *Terephtalsäurephenyläther* (1) krystallisirt aus heissem Alkohol sehr schnell in feinen farblosen, bei 191° schmelzenden Nadeln. Die Zersetzung desselben mit KSH verläuft wie oben; auf Aetherzusatz fällt alles thioterephtals. Kali als rother Schlamm. Die daraus isolirte Säure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COSH})_2$ bildet nach der Reinigung ein amorphes, weißes, nicht unzersetzt flüchtiges Pulver. — *Thioisophtalsäure* entsteht auf gleiche Art aus dem *Isophtalsäurephenyläther*, welcher feine lange, bei 120° schmelzende Nadeln bildet, durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung. Auf Zusatz von Aether scheiden sich gelbe Nadeln des Kalisalzes der Thioisäure ab. Diese selbst, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, bildete ein Oel.

T. Slawik (2) hat die Producte der *Elektrolyse* und der *Oxydation* der *Phenyllessigsäure* untersucht. *Neutrales Kaliumphenylacetat* in wässriger Lösung vom spec. Gew. 1.11 lieferte am positiven Pole 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Kohlensäure, am negativen 2 Vol. Wasserstoff. Nach zweistündiger Ein-

(1) Bezüglich des Chlorids der Tere- und Isophtalsäure vgl. S. 651. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1051.

wirkung des von 4 Bunsen'schen Elementen gelieferten Stroms reagierte die Flüssigkeit am positiven Pol sauer und roch nach Bittermandelöl, die am negativen Pol alkalisch. Nach 12 Stunden hatte sich aus ersterer ein braunes Harz ausgeschieden; in der Flüssigkeit wurde nur Phenyllessigsäure nachgewiesen. — Bei der Elektrolyse einer alkalischen, 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Säure enthaltenden Lösung von 1.15 spec. Gew. wurden im Wesentlichen dieselben Erscheinungen beobachtet. Das Verhältniß der am positiven Pol ausgeschiedenen Gase (Sauerstoff und Ozon) zu dem am negativen ausgeschiedenen Wasserstoff war anfänglich 1 : 4.5, zuletzt 1 : 4. Die am positiven Pol abgeschiedene braune Masse gab an Aether zwei, in reinem Zustande farblose Körper vom Schmelzpunkt 90 bis 93° und 115° ab. Das Filtrat davon enthielt Phenyllessigsäure und vielleicht geringe Mengen von Benzylalkohol. — Die Zersetzung einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Phenyllessigsäure verläuft sehr langsam und liefert am positiven Pole 3 Vol. Gas (Sauerstoff und Kohlenoxyd [?]) auf 2 Vol. Wasserstoff am negativen. Nach längerer Einwirkung scheidet die Lösung am positiven Pole Phenyllessigsäure ab, wird darauf schwach gelb und entwickelt den Geruch nach Benzaldehyd. — Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Phenyllessigsäure in alkalischer Lösung wurde *Benzoësäure*, beim Durchleiten von Ozon, das mittelst des H o u z e a u 'schen (1) Apparates dargestellt wurde, durch eine gleiche Lösung eine braune, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit erhalten, aus welcher jedoch nur Phenyllessigsäure und harzige Producte isolirt wurden.

T. S l a w i k (2) hat *Phenyllessigsäurebenzyläther* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumphenylacetat (3) dargestellt. Derselbe bildet eine hellgelbe, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.101 und dem Siedep. 317 bis 319°, un-

(1) Jahresber. f. 1872, 125. — (2) In der im vorstehenden Artikel citirten Abhandlung. — (3) Im Original steht Kaliumacetat.

löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch längeres Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird er in Phenyl-essigsäure und Benzylalkohol zerlegt.

W. Körner und P. Corbetta (1) haben zur Ermittlung der Constitution der *Phloretinsäure* dieselbe zunächst in Methyl- resp. Aethylphloretinsäure übergeführt und diese der Oxydation unterworfen. Zur Darstellung der *Methylphloretinsäure* verfährt man am besten folgendermaßen: Phloretinsäure (1 Mol.) und Kalihydrat ($2\frac{1}{2}$ Mol.) werden, jedes für sich in möglichst wenig völlig wasserfreiem Methylalkohol gelöst, die Lösungen vermischt und zur Trockne eingedampft. Zu der trockenen Salzmasse, die sich in einem Kolben befindet, der mit einem am anderen Ende durch 30 bis 40 cm Quecksilber abgesperrtem Rückflusskühler verbunden ist, läßt man durch einen Hahntrichter zuerst Methylalkohol und dann überschüssiges Methyljodid (wenigstens 3 Mol.) in kleinen Antheilen hinzutreten, indem man vor jedem neuen Zusatz das Nachlassen der freiwillig eintretenden Erhitzung abwartet. Schliesslich wird die Reaction durch gelindes Sieden während einiger Stunden beendet, der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthält etwas methylphloretins. Kali, dessen Säure (nach Verjagung des Aethers) durch Salzsäure gefällt wird; die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdampfen den *Methylphloretinsäuremethylläther* $C_8H_8(OCH_3)(CO_2CH_3)$ als dickflüssiges bräunliches Oel, das bald erstarrt und durch Destillation mit Wasserdampf leicht farblos erhalten wird. Derselbe bildet große glänzende Tafeln, schmilzt etwas über 38° , siedet so gut wie unzersetzt bei 278° und besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, der jedoch bei der Destillation verschwindet, falls diese nicht im Vacuum ausgeführt wird. Die aus dem Aether durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellte *Methylphloretinsäure* krystallisirt aus heißem Alkohol in großen spiefsigen Krystallen, aus der wässrigen Lösung bei langsamem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1731.

Verdunsten in kleinen Prismen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser (1 Th. in 900 Th. von 25°), beträchtlich leichter in siedendem und sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 103·4°. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie ist einbasisch und bildet schön krystallisirende Salze. Das *Baryumsalz* krystallisirt beim langsamen Abkühlen seiner nicht zu concentrirten Lösung in 2 bis 3 mm breiten, mehrere cm langen farblosen Blättchen; es enthält 2 Mol. Wasser, die es bei 140° verliert. Das *Kaliumsalz* krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung in kugelförmig gruppirten Nadeln. Die *Aethylphloretinsäure* wird auf analoge Art dargestellt. Bei Anwendung von Aethylbromid an Stelle von Aethyljodid entsteht fast nur äthylphloretins. Kali. Die Säure krystallisirt aus Wasser in blendend weissen cholestearinähnlichen Schuppen, schmilzt bei 106·5° und sublimirt schon unter 100°. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. Ihre Salze sind denen der methyilirten Säure außerordentlich ähnlich. — Beim Eintragen von Methylphloretinsäure (10 g) in eine kalte Mischung von Kaliumdichromat (36 g), Schwefelsäure (64 g) und Wasser (72 g) tritt eine äußerst stürmische Reaction ein. Das Product derselben ist *Anissäure* oder bei gemäßigterer Reaction deren Aldehyd. Ebenso wurde aus der Aethylphloretinsäure *Aethoxydracylsäure* mit allen von Ladenburg und Fitz (1) angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. 195°) erhalten. Es folgt hieraus, daß die Phloretinsäure nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthält und demnach als Phenolpropionsäure $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder als Phenolisopropionsäure $C_6H_4(OH) \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix}$ anzusehen ist, wobei das Hydroxyl zu jener Seitenkette dieselbe Stellung einnimmt, wie in der Anissäure.

E. Paternò und Fileti (2) erhielten aus sich als homogen erweisender *Nitrocuminsäure* zwei verschiedene Amidosäuren, welche bei 104·4° schmelzende Schuppen und bei 129°

(1) Jahresber. f. 1866, 389. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 81 (Corresp.); nach einer Privatmittheilung.

schmelzende Nadeln bildeten, und aus diesen zwei isomere Oxy-säuren.

Die *Constitution der Piperinsäure* ist der Gegenstand einer weiteren Abhandlung von R. Fittig und W. H. Mielck (1) gewesen. Nachdem für die Piperonylsäure, das Oxydationsproduct der Piperinsäure, durch synthetische Versuche (2) die schon

früher (3) aufgestellte Formel $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$ bewiesen war, er-

gab sich für die Piperinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die

Formel $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$, in welcher die Kette $C_5H_5O_2$ den Rest

einer in die Sorbinsäurereihe gehörenden Säure $C_5H_6O_2$ darstellt und bei möglichst normaler Constitution dieser Kette die weiter aufgelöste Formel :



Dieselbe fand vollkommene Bestätigung in der genaueren Untersuchung der bei der Einwirkung von Brom auf Piperin- und Hydropiperinsäure entstehenden Producte (4). 1) *Einwirkung von Brom auf Piperinsäure*. Suspendirt man 1 Mol. zerriebene Piperinsäure in trockenem, durch Eis gekühltem Schwefelkohlenstoff und setzt allmählich 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu, so wird das Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt und die Piperinsäure in ein weisses, in Schwefelkohlenstoff wenig lösliches Pulver verwandelt. Dieses ist das *Tetrabromid* der *Piperinsäure* (*Tetrabrompiperhydronsäure*) $C_{12}H_{10}Br_4O_4$. Dasselbe erleidet bei 100° noch keine wesentliche Zersetzung, schmilzt aber bei 160 bis 165° unter Zersetzung und ziemlich stürmischer Gasentwicklung zu einem dickflüssigen braunen Liquidum. In Aether und Alkohol löst es sich schon in der Kälte leicht auf, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden, da es hierbei

(1) Ann. Chem. Pharm. 173, 184. — (2) Jahresber. f. 1871, 628; f. 1878, 627. — (3) Jahresber. f. 1870, 722. — (4) Jahresber. f. 1869, 596.

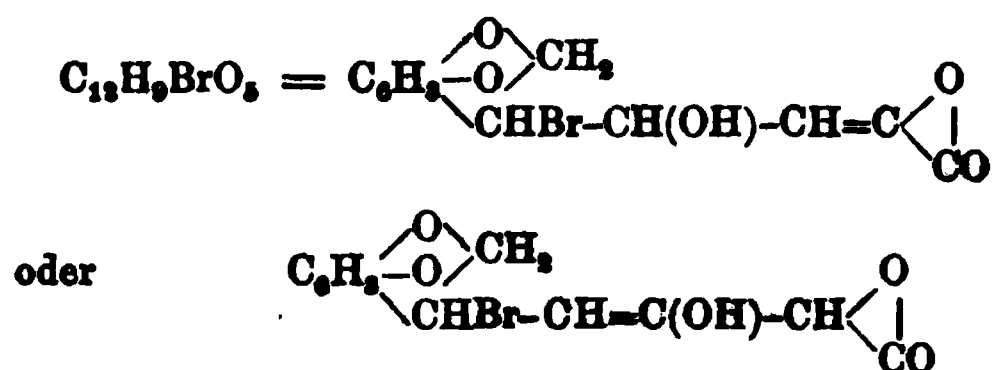
partiell in eine amorphe zähe Masse (wahrscheinlich ein Aether des Tetrabromids oder eines Zersetzungsproductes desselben) übergeht. Behandelt man das Tetrabromid mit kalter verdünnter Natronlauge oder kocht man es mit kohlen. Natrium, so tritt alles Brom als Bromnatrium aus und es entsteht *Piperonal*, welches durch Erwärmen oder Ausschütteln mit Aether in reichlicher Menge gewonnen werden kann. Kocht man das Tetrabromid dagegen mit Wasser, so verwandelt es sich in ein Oel, welches beim Erkalten erstarrt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose glänzende, in kaltem Alkohol wenig lösliche Prismen vom Schmelzp. 136° liefert. Dieselbe, früher (1) durch successive Einwirkung von Brom und kohlen. Natrium auf Piperinsäure erhaltene Verbindung entsteht auch beim Behandeln des Tetrabromids mit einer kalten Sodalösung. Sie besitzt die Formel $C_{12}H_8Br_2O_4$, welche einer Dibrompiperinsäure entsprechen würde, ist indessen ganz anders als letztere constituiert, da sie in kohlen. Natrium ganz unlöslich ist und selbst von ziemlich concentrirter Kalilauge anfänglich nicht verändert wird, mithin keine Säure ist. Sie ist vielmehr als

ein lactidartiges Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}_2$ oder

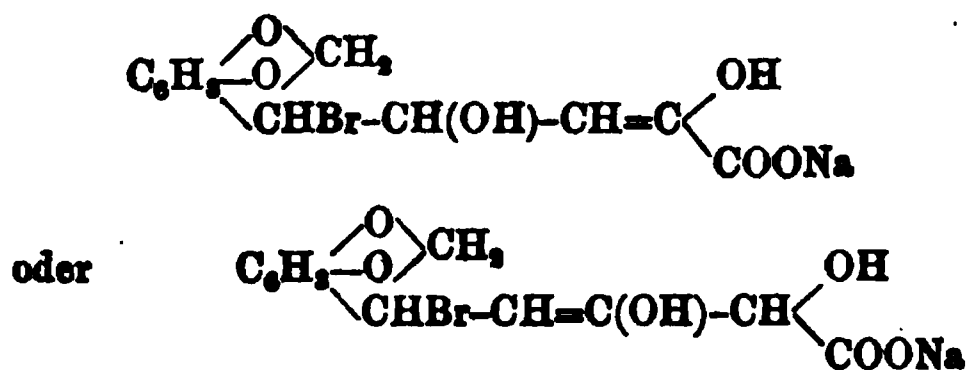
$$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \text{CHBr} \text{---} \text{CH} = \text{CBr} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array}$$
 aufzufassen, welchem Fittig

und Mielck den Namen *Dibrompiperinid* ertheilen. Erwärmt man sie nämlich mit Natronlauge oder kocht anhaltend mit kohlen. Natron, so zerfällt sie vollständig in Piperonal und Bromwasserstoff (resp. Bromnatrium) (2), unterwirft man sie dagegen der gemäßigten Einwirkung von kohlen. Natron (3), so wird ein intermediäres Product, *Bromoxypiperinid* :

(1) Jahresber. f. 1869, 597. — (2) Was aus den übrigen Kohlenstoffatomen der Seitenkette entsteht, konnte nicht ermittelt werden. Essigsäure und Oxalsäure wurden nicht aufgefunden. — (3) 4 g $C_{12}H_8Br_2O_4$ wurden sehr fein



erhalten, welches nach dem Abfiltriren von etwas unveränderter ursprünglicher Bromverbindung und Entfernung des Piperonals, welches stets durch vollständige Zersetzung eines anderen Theils der letzteren entsteht, durch Ausschütteln mit Aether, in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Säuert man dieselbe an, so scheidet sich zuerst ein geringer, brauner, amorpher Niederschlag ab, von dem man schnell abfiltrirt. Aus dem Filtrat setzt sich die neue Verbindung allmählich in kleinen Krystallen ab, kann ihm jedoch auch durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Sie ist in der alkalischen Flüssigkeit in der Form eines Natriumsalzes :



enthalten, dessen Säure jedoch, durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, sofort in das oben formulierte Anhydrid übergeht. Das Bromoxypiperinid krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen oder schwach gelblichen, glänzenden durchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. 131.5 bis 132°, aus siedendem Wasser in kleinen, harten, gelblichen Krystallen. Es ist schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol, schwerer in kaltem und in Aether. Von

gepulvert und mit 250 g Wasser zum Sieden erhitzt, dann 50 cbcm einer siedend heißen 25 procentigen Sodalösung hinzugesetzt, die Flüssigkeit zwei Minuten lang im Sieden gehalten und dann durch Eingießen in ein mit Eis umgebenes Gefäß rasch abgekühlt.

letzterem erfordert sie bei 10° 100 Theile zur Lösung. Die Krystalle gehören nach Reusch dem monoklinen System an und zeigen die Combination ∞P , $\infty P\infty$, $0P$, $P\infty$, $-\frac{1}{2}P$, mit tafelförmiger Ausbildung nach $\infty P\infty$. Winkel der Axen $a : c = 119^{\circ}16'$, Axenverhältniß $a : b : c = 0.8005 : 1 : 1.1954$ (1). Die Ebene der optischen Axen fällt in die Symmetrieebene. Das chemische Verhalten des Bromoxypiperinids ist fast vollständig das des Dibrompiperinids. Es besitzt keine sauren Eigenschaften, wird aber durch Alkalien allmählich unter Rothfärbung und Bildung von Piperonal zersetzt. — Die zweite früher beschriebene Bromverbindung, welche bei der Einwirkung einer ätherischen Bromlösung auf Piperinsäure entsteht und welcher damals die Formel $C_9H_9Br_3O_5$ beigelegt wurde, ist, wie die weitere Untersuchung ergab, ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9Br_4NaO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Auf Zusatz von Salzsäure zu seiner kalten wässerigen Lösung scheidet sich die entsprechende Säure $C_{12}H_{10}Br_4O_5$ als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag ab. Dieselbe ist als ein Substitutionsproduct einer gesättigten Säure $C_{12}H_{14}O_4$, der „Piperhydronsäure“ aufzufassen und als *Tetrabromoxypiperhydronsäure* zu bezeichnen. Sie ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, gut ausgebildeten Krystallen, die sich schon oberhalb 100° zu zersetzen anfangen und bei 155° unter heftigem Aufschäumen zu einer bräunlich-gelben Masse schmelzen. Beim Uebergießen mit kohlen. Natrium verwandelt sie sich augenblicklich in das schwer lösliche Natriumsalz, bei längerem Stehen damit tritt Gelbfärbung, beim Kochen Zersetzung unter Bildung von *Mono-brompiperonal* ein. Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_9Br_4O_5)_2Ca + 2H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur verdünnten Lösung des Natriumsalzes in kleinen weissen glänzenden, schwer löslichen Blättchen ab. Das *Baryumsalz* $(C_{12}H_9Br_4O_5)_2Ba + 3H_2O$

(1) Gemessene Winkel : $\infty P : \infty P = 110^{\circ}9'$, $P\infty : P\infty = 87^{\circ}38'$, $\infty P : 0P = 113^{\circ}38'$.

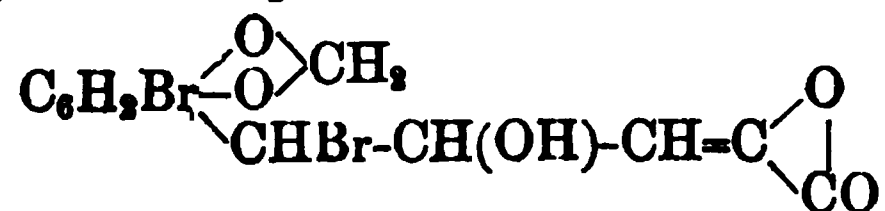
gleich dem Calciumsalz, ist aber noch schwerer löslich. Beide werden schon bei 90° wasserfrei. Auch zwischen der Tetra-bromoxypiperhydronsäure und ihrem Endzersetzungsproduct, dem Monobrompiperonal, läßt sich durch gemäßigte Einwirkung von kohlen. Natrium (ähnlich wie bei der Darstellung des Bromoxypiperinids) die Reaction noch einmal zum Stillstand bringen und liefert dann *Dibromoxypiperinid* $C_{12}H_8Br_2O_5$. Dieses wird durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung in großen wohlausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 181 bis 182.5° erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Aether. Es ist keine Säure und wird in der Kälte von Sodalösung nicht verändert; beim Erwärmen damit entsteht Monobrompiperonal. Die Tetra-bromoxypiperhydronsäure leitet sich von einem gebromten

Piperinsäuretetrabromid $C_6H_2Br-\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$ her und besitzt

entweder die Formel $C_6H_2Br-\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$
 $CHBr-CH(OH)-CHBr-CHBr-COOH$

oder $C_6H_2Br-\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$
 $CHBr-CHBr-CH(OH)-CHBr-COOH$; ebenso ist das

Dibromoxypiperinid entsprechend :

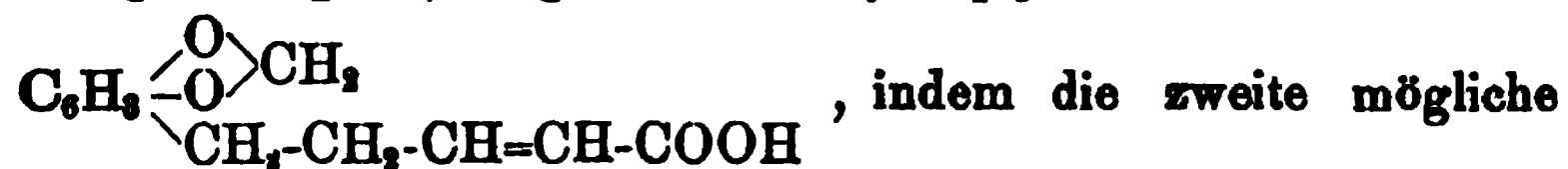


oder $C_6H_2-\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2$
 $CHBr-CH=C(OH)-CH\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$. — Durch Erwärmen

von Monobrompiperonal mit übermangans. Kalium entsteht die gut krystallisirende, bei 204 bis 205° schmelzende und unzer-
 setzt sublimirbare *Monobrompiperonylsäure* $C_8H_5BrO_4$. — 2) *Ein-
 wirkung von Brom auf Hydropiperinsäure* (1). Hierbei wird

(1) Foster, Jahresber. f. 1862, 272.

(nach dem Verfahren der Darstellung des Piperinsäuretetra-
bromids) *Dibrompiperhydronsäure* $C_{12}H_{12}Br_2O_4$ erhalten. Dieselbe
löst sich nicht in Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff, leicht
in Aether, woraus sie in Drusen kleiner farbloser Krystalle
vom Schmelzp. 135 bis 136° krystallisirt. Bei etwa 150° zer-
setzt sie sich. Beim Auflösen in warmem Alkohol tritt partielle
Zersetzung ein. Das Dibromid löst sich leicht und ohne Ver-
änderung in kalter Sodalösung; beim Kochen damit tritt Zer-
setzung, aber ohne Bildung von Piperonal ein. Beim Erwärmen
mit Natronlauge wird auch weder Piperonal noch sonst ein
flüchtiger Körper erhalten; die Lösung scheidet beim Eindampfen
piperins. Natrium ab. Aus diesem Verhalten des Dibromids
(welches dem der Dibromide der Säuren der Acrylsäurereihe
völlig analog ist) folgt für die Hydropiperinsäure die Formel

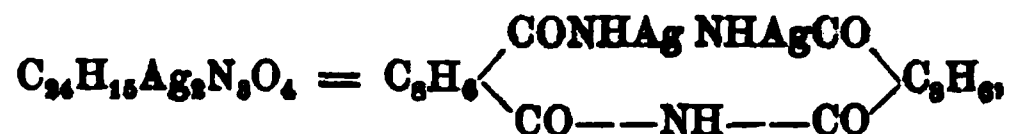


Formel durch das vorerwähnte Nichtauftreten des Piperonals
ausgeschlossen ist, da dieses gegen die Bindung von Brom an
die mit dem Benzolkern direct verbundene CH-Gruppe im Di-
bromid spricht. Im Einklange mit dieser Formel steht das
Verhalten der Hydropiperinsäure beim Schmelzen mit Kali-
hydrat. Fittig und Mielck erhielten hierbei *Protocatechu-
säure* und *Essigsäure*. — Bezüglich der Interpretation der ein-
zelnen Reactionen und der näheren Begründung der im Obigen
gebrauchten aufgelösten Formeln muß auf das Original ver-
wiesen werden.

Ueber die durch Oxydation des *Acenaphtens* (1) entstehende
Naphtalsäure (2) theilen A. Behr und W. A. van Dorp (3)
Weiteres mit. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, nur

(1) Acenaphten schmilzt nach neueren, an großen Quantitäten ausgeführten
Bestimmungen von Behr und van Dorp bei 95° und erstarrt am eingetauch-
ten Thermometer bei 93 $\frac{1}{2}$ °; es siedet, wenn die Scala sich ganz im Dampf
befindet, bei 277.5°. — (2) Jahresber. f. 1873, 680. — (3) Ann. Chem. Pharm.
173, 268.

wenig in Aether, reichlich in schwach erwärmtem Alkohol; erhitzt man jedoch die alkoholische Lösung zum Kochen, so scheiden sich rasch lange flache Nadeln des Anhydrids aus. Dieses ist in Alkohol und Benzol schwer löslich und sehr beständig; Brom und kochende rauchende Salpetersäure verändern es nicht, in kalter Schwefelsäure löst es sich zu einer gelben, blau fluorescirenden Flüssigkeit, von kochender wird es nur zum kleinen Theil in die Sulfosäure übergeführt. — *Salze der Naphtalsäure, Kaliumsalz*; ist nicht $C_{12}H_6O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, sondern $C_{12}H_6O_4K_2 + C_2H_5O$. Durch Kochen und Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum erhält man es wasserfrei. Das *Natriumsalz* $C_{12}H_6O_4Na_2$ wird, auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, als weißes, wasser- und alkoholfreies Pulver erhalten. *Ammoniumsalz*, $C_{12}H_6O_4(NH_4)_2 + C_2H_5O$; scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zur alkoholischen Lösung von Naphtalsäure sogleich in dünnen glänzenden Blättchen aus. Kocht man seine wässerige Lösung ein, so scheiden sich feine Nadeln von Naphtalsäureanhydrid aus; daneben entsteht ein stickstoffhaltiger, leichter, löslicher Körper vom Schmelzp. 245° und *Naphtalimid* $C_{12}H_7NO_2$. Letzteres erhält man leicht rein durch einstündiges Kochen von Naphtalsäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak unter Ersetzung des Verdampfenden. Es wird so in feinen, gut ausgebildeten Prismen erhalten, die über 288° schmelzen und in sehr hoher Temperatur unzersetzt sublimiren und destilliren. Es löst sich schwer in heißem Alkohol und krystallisirt daraus in langen Nadeln, noch schwerer in Benzol. In verdünntem warmem Kali löst es sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten sowie auf Zusatz von Säuren, wie es scheint unverändert, in Nadeln aus. Versetzt man seine Lösung in heißem Alkohol mit alkoholischer Silbernitratlösung und dann mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Anfangs gallertartiger, später krystallinischer Niederschlag von der Formel :



dessen Bildung sich durch die Gleichung :



veranschaulichen läßt. Das *Strontiumsalz*, welches spiefsige Krystalle bildet und das *Calciumsalz* $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, kleine kugelförmige Krystallaggregate, werden wie das *Baryumsalz* (1) dargestellt. Das *Aluminiumsalz* $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4)_3\text{Al}_2 + \text{H}_2\text{O}$ fällt aus der heißen Lösung des Kalisalzes durch Alaunlösung als flockiger, beim Kochen nadelförmig werdender Niederschlag. Das *Silbersalz* bildet einen weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Durch Zersetzung desselben mit Methyljodid wird der *Methyläther* erhalten, welcher Prismen vom Schmelzp. 102 bis 103° bildet. Eine verdünnte Lösung von naphtals. Kali (1 : 200) giebt mit Lösungen von Pb, Ag, Hg, Cu sogleich eine Fällung, mit Al, Ca, Sr, Ba erst beim Kochen, mit Cd, Zn, Fe, Mn, Co, Ni erst beim Kochen oder 24 stündigem Stehen. Magnesialösungen werden auch beim Kochen nicht gefällt, Chlorammonium bewirkt hierbei Ausscheidung von Anhydrid.

Nach M. Blumenthal (2) geht *Naphtalsäure* (3) beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in ihr Anhydrid über. — *Monobromnaphtalsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}(\text{CO}_2\text{H})_2$ erhielt Blumenthal durch Oxydation von Monobromacenaphten (4) mit chroms. Kalium und Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln und schmilzt bei 210°. Auch sie geht beim Stehen im Vacuum in ihr Anhydrid über. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht das *Imid* $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$, das in gelben Säulen sublimirt und oberhalb 265° schmilzt.

O. Doebner (5) hat aus dem Cyandiphenyl (6) eine *Diphenylcarbonsäure* dargestellt, welche mit der von G. Schultz (7) aus Paradiphenylbenzol erhaltenen identisch ist. Beim Kochen des Cyandiphenyls mit alkoholischem Kali scheidet sich zuerst

(1) Jahresber. f. 1878, 681. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1098 u. 1095. — (3) Jahresber. f. 1878, 680. — (4) Dieser Bericht S. 411. — (5) Ann. Chem. Pharm. 133, 109. — (6) Dieser Bericht bei „Nitrile“. — (7) Jahresber f. 1878, 685.

ein schwer löslicher Körper, offenbar das Amid der Säure ab, welcher bei fortgesetztem Kochen wieder verschwindet. Den Schmelzpunkt der Säure fand Doebner bei 218 bis 219°, die weiteren Eigenschaften wie Schultz sie angegeben. Das *Baryumsalz* $(C_{12}H_9O_2)_2Ba$ fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Chlorbaryum als körnig-krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen. Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_9O_2)_2Ca$ wird wie das Baryumsalz erhalten und gleicht diesem fast in jeder Beziehung. Das *Magnesiumsalz* $(C_{12}H_9O_2)_2Mg$ fällt nur aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch Magnesiumsulfat. Durch Absättigen der Säure mit dem Carbonat erhält man es in häufig zu Warzen vereinigten Blättchen. Es ist wie die vorigen Salze nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei. Die meisten anderen Salze sind schwer löslich oder unlöslich. In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes bewirkt *Zinksulfat* einen körnigen weissen, *Kupfersulfat* einen blaugrünen, *Eisenchlorid* einen gelben, *Bleinitrat* und *Silbernitrat* einen amorphen weissen Niederschlag. Der mittelst Alkohol und Salzsäuregas dargestellte *Aethyläther* $C_{12}H_9 \cdot COOC_2H_5$ bildet grosse farblose Prismen vom Schmelzp. 46°, leicht löslich in Alkohol. — Das Dicyandiphenyl wird durch alkoholisches Kali viel schwieriger in die entsprechende *Diphenyldicarbonsäure* übergeführt, als das Monocyanid. Ein grosser Theil geht in ein, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln vollständig unlösliches weisses Pulver, zweifellos das Amid der Dicarbonsäure, über. Aber auch die aus dem Filtrat gewonnene Säure ist nicht rein, sondern enthält wahrscheinlich ein Amid $C_{12}H_8 \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, welches nur durch wiederholtes starkes Eindampfen der rohen Säure mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge in die Dicarbonsäure übergeführt wird. Besser gelingt die Zersetzung des Cyanids durch 12stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°. Die reine Diphenyldicarbonsäure $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ ist ein weisses amorphes Pulver, täuschend ähnlich der Terephtalsäure und wie diese in allen gewöhnlichen

Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich. Sie schmilzt nicht, sublimirt nicht und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze fast sämmtlich in Wasser unlöslich. Das *Baryumsalz* und *Calciumsalz* sind weisse, auch in siedendem Wasser fast unlösliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfreie Niederschläge; das *Silbersalz* $C_{14}H_8O_4Ag_2$, ein weisser, in kochendem Wasser sich zusammenballender und darin etwas löslicher Niederschlag. In der verdünnten neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt *Magnesiumsulfat* keinen, *Zinksulfat* und *Bleinitrat* einen weissen, *Kupfersulfat* einen blauweissen, *Eisenchlorid* einen hellgelben Niederschlag. Der *Äthyläther* $C_{12}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, welcher sich nur aus dem Silbersalz mit Äthyljodid darstellen läßt, bildet grosse flache Prismen, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, vom Schmelzp. 112° . — Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk giebt die Diphenyldicarbonsäure wie die Monocarbonsäure *Diphenyl*. Ein Versuch, sie wie die letztere vermittelst Chromsäure zu oxydiren, scheiterte an ihrer völligen Unlöslichkeit in Eisessig. Von der Diphenylsäure Fittig's (1) ist sie durchaus verschieden.

R. Symons und Th. Zincke (2) haben Ihre (3) Untersuchung über *Benzilsäure* und *Diphenyllessigsäure* ausführlicher mitgetheilt.

E. Ostermayer (4) stellte den *Diphenylsäureäthyläther* $C_{12}H_8(CO_2C_2H_5)_2$ dar durch Behandlung der Lösung von Diphenylsäure (5) in absolutem Alkohol mit Salzsäure und Fällen mit Wasser. Der auf die gewöhnliche Weise gereinigte Äther ist eine schwere wasserhelle Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt.

E. Ostermayer (6) erhielt *Dibromdiphenylsäure* $C_{14}H_8Br_2O_4$

(1) Jahresber. f. 1873, 635. — (2) Ann. Chem. Pharm. 131, 117. — (3) Jahresber. f. 1873, 636. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1091. — (5) Jahresber. f. 1872, 430; f. 1873, 635. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1091.

durch Kochen von Dibromphenanthrenchinon (1) mit chroms. Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Die Oxydation vollendet sich nur langsam und ganz allmählich scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Dibromdiphenensäure als fast weisses Pulver ab. Die durch Aufnehmen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure bildet kleine zu Drusen vereinigte Kryställchen, schmilzt bei 295 bis 296°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ausserordentlich schwer in heissem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether löslich. Sie besitzt einen bitteren Geschmack. Gegen Lösungen von salpeters. Quecksilberoxydul, Bleinitrat u. s. w. verhält sie sich wie die Diphenensäure (2). Das *Baryum-* und *Calciumsalz* krystallisiren in sehr feinen Blättchen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Von H. Plascuda (3) sind folgende weitere Verbindungen der α -Benzoylbenzoësäure (4) beschrieben worden. *Kaliumsalz*; concentrisch gestellte feine Nadeln, in Wasser schwerer löslich als das β -Salz (s. unten). *Ammoniumsalz*; längere dicke Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es verliert in wässriger Lösung sehr leicht Ammoniak. *Kupfersalz*; grüner, krystallinischer, in heissem Wasser löslicher Niederschlag. *Methyläther* $C_{14}H_9O_3 \cdot CH_3$; grosse atlasglänzende, fächerförmig verwachsene Blätter vom Schmelzp. 107°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als der β -Methyläther (s. unten). *Aethyläther* $C_{14}H_9O_3 \cdot C_2H_5$; monokline Tafeln vom Schmelzp. 52°. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden Schuppen ausgefällt. Die α -Benzoylbenzoësäure löst sich in rauchender Salpetersäure fast ohne Veränderung; beim Erhitzen entsteht eine Nitrosäure neben viel harzigen Producten. Reiner erhält man die erstere vermittelst Salpeterschwefelsäure. Dieselbe ist eine *Dinitrobenzoylbenzoësäure* $C_{14}H_9O_3(NO_2)_2$ und isomer mit der aus Dinitrobenzoyltoluol durch Oxydation entstehenden. Sie

(1) Dieser Bericht S. 544. — (2) Jahresber. f. 1872, 480; f. 1873, 685. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 986. — (4) Jahresber. f. 1871, 609.

krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden, bei 240° schmelzenden Blättchen, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Essigsäure. *Ammoniumsalz*; glänzende, in Wasser leicht lösliche Schuppen. *Baryumsalz* $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$; warzige, aus Nadelchen bestehende Gruppen. Ist, einmal aus Wasser abgeschieden, darin schwer löslich. *Calciumsalz* $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden weißen Blättchen, die ihr Krystallwasser bei 120° verlieren. In kaltem Wasser schwer löslich. Das *Zinksalz* ist amorph. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus heißem Wasser, worin es etwas löslich ist, in schön glänzenden bläulichen Nadeln. — Von der β -Benzoylbenzoesäure (1) beschreibt Plascuda nachstehende Verbindungen. *Kaliumsalz*; lange, breite, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Nadeln. *Ammoniumsalz*; leicht lösliche, atlasglänzende Blättchen. *Baryumsalz* $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ba}$; wird beim Abdampfen der wässerigen Lösung als amorphe glasige Masse, aus heißem Alkohol in undeutlichen Warzen erhalten. *Calciumsalz* $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca}$; noch löslicher und auch aus Alkohol nicht krystallisirbar. Es eignet sich deshalb zur Trennung der α - und β -Säure. Das *Silbersalz* $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ krystallisirt aus viel heißem Wasser in kleinen Nadelchen. *Kupfersalz* $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$; schuppig-krystallinisches Pulver, oder aus heißem Alkohol krystallisirt, Blättchen. Schmilzt unter heißem Wasser; ebenso das *Zinksalz* $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches einen flockigen Niederschlag darstellt. Getrocknet schmilzt dasselbe bei 140° . *Methyläther* $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$; rhombische, angitähnliche Prismen vom Schmelzp. 52° . Bleibt geschmolzen lange flüssig und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Der *Aethyläther* ist schon (1) beschrieben. Durch Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen nitrirte Säuren von harziger Beschaffenheit.

H. Plascuda und Th. Zincke (2) erhielten durch Oxydation von Dinitrotolylphenylketon (3) neben Paranitrobenzoë-

(1) Jahresber. f. 1873, 689. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 984. — (3) Dieser Bericht S. 586.

säure eine *Dinitrobenzoylbenzoësäure* $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$. Beide Säuren lassen sich nur schwierig, am besten durch ihre Kaliumsalze, von einander trennen. Die Dinitrobenzoylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Blättchen, aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 211 bis 212°. Sie ist isomer mit der bei Nitrirung der α -Benzoylbenzoësäure entstehenden Dinitrosäure (s. o.).

J. Löwe (1) hat eine weitere Untersuchung über *Catechusäure* und *Catechugerbsäure* (2) mitgetheilt. Zur Darstellung der Catechusäure wird 1 Th. Würfel-Catechu in 8 bis 10 Thl. kalten Wassers bis zur vollständigen Zertheilung digerirt. Der ungelöst gebliebene gelblichweiße Schlamm von unreiner Catechusäure wird auf einem Filter von Flanell gesammelt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Durch Lösen in warmem Essigäther und 12stündiges Stehen der Lösung befreit man die so gewonnene Säure von einer harzigen, ungelöst bleibenden Verunreinigung, welche die Filtration der wässerigen Lösungen sehr erschwert. Der nach dem Abdestilliren des Essigäthers bleibende Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Das so erhaltene fast weiße Krystallmagma kann noch durch Lösen in Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Wasser weiter gereinigt werden oder mit Hülfe des Bleisalzes, welches die Eigenschaft hat, sich in Essigsäure zu lösen, im Gegensatz zu den Bleiverbindungen der Verunreinigungen. Die über Schwefelsäure getrocknete *Catechusäure* tritt in zwei Formen (3) auf, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_8$ und $C_{15}H_{14}O_7$ besitzen; die erstere nennt Löwe *Catechusäurehydrat*. Beide verlieren bei 100° Wasser, aber in Quantitäten (resp. 8.36 und 4.31 Proc.), welche keiner einfachen Formel entsprechen. Bei 160 bis 165° schmelzen sie und verwandeln sich je nach der Dauer des Erhitzens theilweise oder ganz in eine gummiartige Masse, deren wässerige

(1) Zettschr. anal. Chem. 1874, 113. — (2) Jahresber. f. 1873, 640. — (3) Unter welchen Bedingungen sich dieselben bilden, giebt Löwe nicht an.

Lösung die Reactionen der Catechugerbsäure zeigt. *Catechus*. Blei fällt aus der heißen wässerigen Lösung der Catechusäure durch schwach angesäuertes Bleiacetat als flockiger, schnell krystallinisch werdender, hell zimmtfarbener Niederschlag, der aus mikroskopischen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen besteht und nach dem Auswaschen mit heißem Wasser und Weingeist die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{PbO}_8$ besitzt. Es löst sich leicht in Essigsäure. — Die früher der *Catechugerbsäure* beigelegte Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$ ändert Löwe nach neuen Analysen in $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$ ab, und zwar entspricht dieser Formel sowohl die aus Catechu als die durch Zersetzung der Catechusäure mit Wasser (1) gewonnene Säure. Das aus beiden dargestellte Bleisalz ist sehr veränderlich und stimmt daher nur annähernd auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8, \text{PbO}$. Zur Darstellung der Catechugerbsäure aus Catechu wurde dessen wässerige Lösung (s. oben) mit Essigäther ausgeschüttelt, der nach dem Abdestilliren bleibende Rückstand in viel kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Kochsalz gesättigt, der dadurch entstandene Niederschlag in Essigäther gelöst, abdestillirt, der Aetherrückstand mit heißem Wasser aufgenommen, filtrirt und nochmals mit Essigäther geschüttelt. Der nun beim Abdestilliren bleibende Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und zur Entfernung der Catechusäure zwei bis drei Mal mit Aether behandelt, dann auf flachen Schalen verdunstet.

Bei Fortsetzung Seiner (2) Versuche zur Darstellung von Gerbsäuren durch Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf *Oxycarbonsäuren* hat H. Schiff (3) Folgendes beobachtet. *Chinasäure* verhält sich der Weinsäure ähnlich. Es entsteht ein amorphes, sehr lösliches Anhydrid, welches mit kochendem Al-

(1) Jahresber. f. 1873, 640; Löwe beobachtete, daß beim Behandeln des dort erwähnten Röhreninhaltes mit Aether zur Entfernung unveränderter Catechusäure sich meist ein hellgelber, syrupartiger Niederschlag bildet, der sich in kaltem Wasser nur schwer löst und ebenfalls der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$ entspricht. — (2) Jahresber. f. 1872, 483, 539 u. 611. — (3) Ann. Chem. Pharm. 172, 359.

kohol Chinasäureäther bildet. Eine aromatische Verbindung entsteht selbst bei längerer Einwirkung des Oxychlorids nicht. — *Meconsäure* entwickelt bei Behandlung mit dem Oxychlorid Kohlensäure und bildet ein nicht näher untersuchtes Derivat der Komensäure. — *Paraoxybenzoësäure* liefert eine dem Tetrasalicylid (1) isomere Verbindung. — *Citronensäure* reagiert bei schwachem Erwärmen mit Phosphoroxychlorid heftig und nach theilweisem Abdestilliren des letzteren läßt sich durch Aether eine gefärbte flockige Substanz abscheiden, welche nach mehrmaligem Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure, wobei sie den Farbstoff mit niederreißt, 53·5 Proc. C und 2·9 Proc. H enthält. Nach dem Trocknen löst sich diese Substanz langsam aber reichlich in Wasser. Die Lösung besitzt alle Reactionen einer *Gerbsäure*lösung, nur wirkt sie weit weniger energisch auf Jodstärke.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Durch die Einwirkung von *schwefliger Säure auf Zinkäthyl* hatte Hobson (2) eine von Ihm als Aethylotrithionsäure bezeichnete Säure, Wischin (3) dagegen *Aethylsulfinssäure* (äthylschweflige Säure) $C_2H_5SO \cdot OH$ erhalten. S. Zuckschwerdt (4) hat bei einer Wiederholung der Reaction die Angabe Wischin's bestätigt gefunden. Derselbe hat ferner das schon von Wischin beobachtete, bei der Oxydation der Aethylsulfinssäure mit Salpetersäure neben Aethylsulfonsäure auftretende, ölige und später erstarrende Product genauer untersucht. Er fand, daß man dasselbe am reichlichsten direct aus dem Reactionsproduct der schwefligen Säure gegen Zinkäthyl gewinnt. Dieses, eine fadenziehende Masse, wird nach völliger Verdunstung des (von

(1) Jahresber. f. 1872, 540. — (2) Jahresber. f. 1857, 419. — (3) Jahresber. f. 1866, 496. — (4) Ann. Chem. **174**, 308; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 292.

der Bereitung anhängenden) Aethers mit wenig Wasser behandelt und (jedesmal nur in geringen Mengen) mit einem grossen Ueberschuss Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. gelinde erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine heftige Reaction ein, unter Bildung salpetriger Dämpfe und Abscheidung der erwähnten, bald krystallinisch erstarrenden Masse. Diese wird von der Flüssigkeit, die zu einer neuen Operation dienen kann, getrennt, zerrieben, durch Waschen und Schmelzen unter Wasser gereinigt und zuletzt aus siedendem 96procentigem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet bei langsamer Ausscheidung aus seiner nicht zu gesättigten alkoholischen Lösung grosse, farblose, tafelförmige Krystalle, leicht löslich in siedendem, schwerer in kaltem Alkohol oder in Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Schmelzp. 81·5°. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz ohne Rückstand, bei stärkerem verkohlt sie und verbrennt unter Ausstossung schwefliger Dämpfe. Bei der Verbrennung im Luftstrom entwickeln sich grosse Mengen rother Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure löst die Verbindung selbst beim Erwärmen unverändert, durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure entsteht Aethylsulfonsäure und Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat keinen Niederschlag. Die Verbindung besitzt die Formel $C_6H_{15}S_3O_7N$ und ist nach ihren Zersetzungen

als *Trisulfonäthyl-Stickoxyd* $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot SO_2 \\ C_2H_5 \cdot SO_2 \\ C_2H_5 \cdot SO_2 \end{array} \diagup N=O$ aufzufassen (1).

Ihre Bildung lässt sich durch die Gleichung :



(1) Die auch denkbare Formel $\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot SO \cdot O \\ C_2H_5 \cdot SO \cdot O \\ C_2H_5 \cdot SO \cdot O \end{array} \diagup N=O$, nach welcher sie als

Anhydrid von Aethylsulfonsäure und dreibasisch wirkender Salpetersäure erscheinen würde, ist auszuschliessen, weil sie alsdann mit Alkalien in Aethylsulfonsäure und Salpetersäure (nicht salpetrige Säure, wie Zuckschwerdt meint) zerfallen müsste.

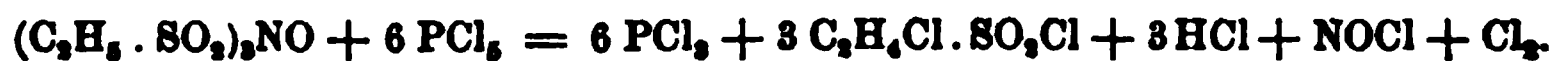
erklären, mit welcher auch die Ausbeute im Einklang steht. — *Zersetzungen.* 1) Durch alkoholische oder durch Kochen mit wässriger Kalilauge, langsamer durch kalte concentrirte Kalilauge oder durch Kochen mit Barytwasser entsteht Ammoniak, dessen Menge etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffs entspricht, Schwefelsäure und als Hauptproduct (mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Substanz) Aethylsulfonsäure. Man hat :



und :



jedoch dient theilweise auch der Sauerstoff der NO-Gruppe zur Oxydation von Aethylsulfonsäure (Bildung von Schwefelsäure). 2) Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° zerfällt der Körper in Ammoniak, das dem ganzen Stickstoffgehalt entspricht und Aethylsulfonsäure, während Schwefelsäure nur in relativ kleiner Menge gebildet wird. 3) Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° tritt dieselbe Zersetzung, aber weit langsamer ein; die entstehende Menge Schwefelsäure ist relativ gröfser, die des Ammoniaks geringer. 4) Durch Erhitzen mit dem doppelten Gewicht PCl_5 auf 160° wird Chlorisäthionsäurechlorid gebildet. Dasselbe wurde in chlorisäthions. Silber übergeführt und als solches identificirt. Zuckschwerdt giebt für diese Zersetzung die Gleichung :



W. Koenigs (1) hat die Einwirkung des *Phosphorsuperchlorids* auf *Aethylendisulfonsäure* studirt. Beim Behandeln von äthylendisulfons. Kalium mit 2 Mol. Phosphorchlorid entsteht zunächst *Aethylendisulfonchlorid* $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} \text{S}_2\text{OCl} \\ \text{S}_2\text{OCl} \end{smallmatrix} \right.$. Das Rohproduct wird in Eiswasser gegossen, die nach einiger Zeit gröfstentheils erstarrende Substanz auf porösen Platten von noch anhängendem Phosphoroxychlorid befreit und aus trockenem Aether umkrystallisirt. Bei 91° schmelzende Nadeln, gegen kaltes Wasser

(1) Deutch. ch. Ges. Ber. 1874, 1168.

ziemlich beständig, aber nicht unzersetzt destillirbar. Bei 150° verkohlt es unter Entwicklung von Salzsäure und schwefliger Säure, beim Kochen mit absolutem Alkohol entwickelt es Aethylchlorid und schweflige Säure. Erhitzt man das Chlorid mit 1 Mol. Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150 bis 160° und unterwirft den Röhreninhalt bei etwa 30 mm Druck der Destillation, so geht zuerst Phosphoroxchlorid, dann bei 125 bis 127° *Chlorisäthionsäurechlorid* $C_2H_4\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ SO_2Cl \end{smallmatrix}\right.$ über. Dieses selbst wird von Phosphorchlorid (1 Mol.) bei 200° nur schwierig angegriffen. Unter den Producten konnte *Aethylenchlorid* $C_2H_4\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\right.$ mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ueber die durch Oxydation des normalen Butylmercaptans entstehende *Butylsulfosäure* (1) hat N. Grabowsky (2) Nachstehendes mitgetheilt. Zur Darstellung der Sulfosäure wird Butylmercaptan in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3, die sich in einer mit Vorlage versehenen Retorte befindet, eingetropft, nach beendigter Reaction der Inhalt von Retorte und Vorlage mit Wasser verdünnt und eingedampft. Der Rückstand wird mit kohlens. Baryum neutralisirt, das Baryumsalz mit Aetheralkohol gewaschen, umkrystallisirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Der Ueberschuß der letzteren wird mit kohlens. Blei, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene reine *Butylsulfosäure* bildet eine syrupartige Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser und Alkohol, bedeutend schwieriger in Aether. Das *Natriumsalz* $C_4H_9SO_3Na$ bildet tafelförmige, in Wasser und siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das *Baryumsalz* $(C_4H_9SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet ziemlich große blattartige Krystalle, die einen Theil ihres Krystallwassers schon

(1) Dieser Bericht S. 344. — (2) Ann. Chem. 175, 344; vorläufige Mittheilung Ann. Chem. Pharm. 171, 252 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650 (Corresp.).

Gemischte Sulfone.

Schwefelsäure verlieren. Das *Calciumsalz* $(C_4H_9SO_2)_2Ca + O$ krystallisirt in kleinen, farblosen, zu kugeligen Aggregaten zusammengeordneten Nadeln. Das Salz kriecht an den Wänden des Gefäßes hinauf und beginnt Krystallwasser zu verlieren, noch bevor es sich vollständig aus der Lösung ausgeschieden hat. Das *Basische Bleisalz* $(C_4H_9SO_2)_2Pb$, vermittelst Bleicarbonats erhalten, krystallisirt in Blättchen, die aus kleinen, radial aneinander gereihten Nadeln bestehen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. *Basisches Bleisalz* $(C_4H_9SO_2)_2Pb + (OH)_2$, mit Hilfe von frisch gefälltem Bleihydroxyd dargestellt. Es scheidet sich aus der auf dem Wasserbad eingedampften Lösung als undeutlich krystallinisches, ziemlich schweres Pulver aus, das bei 100° kein Wasser, bei 130° $2H_2O$ verliert. Das *Kupfersalz* $(C_4H_9SO_2)_2Cu + 5H_2O$ (?), bei 100° verdunstet $(C_4H_9SO_2)_2Cu + 2H_2O$ zeigt beim Krystallisiren dieselbe Erscheinung wie das Calciumsalz. Es bildet kugelige Aggregate von blauer Farbe, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das *Silbersalz* $C_4H_9SO_2Ag$ krystallisirt in farblosen, leicht lichtbeständigen, leicht löslichen Blättchen.

Aromatische Sulfosäuren.

P. Chrustschoff (1) hat die Zincke'sche Reaction zur Darstellung *gemischter Sulfone* geeignet befunden. *Benzolsulfonchlorid* und *Naphtalin* (gleiche Mol.) wurden mit etwas Staub erhitzt, nach Vollendung der unter Salzsäureentwicklung stattfindenden Reaction das schwarze halbfeste Product zur Entfernung noch vorhandenen Naphtalins mit Wasserdampf extrahirt und dann mit Aether extrahirt. So wurde ein verhältnißmäßig leicht zu reinigender, schön krystallisirender Körper vom Schmelzp. 121° und der Formel $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ erhalten. Auch zur Darstellung anderer Sulfone geeignete Reaction spricht wichtige theoretische Aufschlüsse.

1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1167.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) haben aus Dichlorbenzol vom Siedepunkt 172° (2) die *Metadichlorbenzolsulfosäure* dargestellt. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet kurze dicke Nadeln und verliert sein Krystallwasser erst bei 185° . 100 Th. Wasser lösen bei 14.8° 2.65 Th. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden kurzen Nadeln und verliert über Schwefelsäure 2 Mol. H_2O , das dritte erst bei 180° . Es ist in Wasser viel löslicher als das entsprechende Orthosalz. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet glänzende Nadeln, verliert über Schwefelsäure kein Wasser und ist in Wasser sehr leicht löslich.

H. Limpricht und Berndsen (3) erhielten aus der Nitrobenzolsulfosäure, welche entweder beim Nitriren der Benzolsulfosäure oder bei der Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure sich bildet, drei isomere *Amidobenzolsulfosäuren*, nämlich die gewöhnliche *Sulfanilsäure*, eine *nadelförmige* und eine *rhomboëdrisch* krystallisirende Amidosäure. Durch Behandlung der entsprechenden Diazoverbindungen mit Bromwasserstoff wurden drei *Brombenzolsulfosäuren* erhalten, deren Eigenschaften in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind :

	Brombenzolsulfosäure		
	aus Sulfanilsäure	aus nadelförmiger Amidobenzolsulfosäure	aus rhomboëdrischer Amidobenzolsulfosäure
Baryumsalz	Kleine Warzen, ohne Krystallwasser.	Warzen, mit 2 Mol. Krystallwasser.	Warzen, mit 1 Mol. Krystallwasser.
Chlorid	Krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmelzp. 69° .	Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.	Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.
Amid	Schmilzt bei 156° .	Schmilzt bei 149° .	Schmilzt bei 180° .

Alle drei Brombenzolsulfosäuren gaben beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1760. — (2) Dieser Bericht S. 371. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1352.

Wie schon auf S. 644 erwähnt wurde, erhielten L. Barth und C. Senhofer (1) sowohl aus Disulfobenzoësäure, als aus *Benzoldisulfosäure* durch Destillation mit Cyankalium ein bei 158 bis 159° schmelzendes Nitril, von welchem nach den Versuchen von Garrick (2) zu erwarten stand, daß es durch alkoholisches Kali in *Terephtalsäure* übergeführt werden würde, um so mehr, als Wölz (3) den Schmelzpunkt des (von Ihm aus Isobrombenzolsulfosäure erhaltenen) Nitrils der Terephtalsäure zu 150 bis 160° angegeben hatte. Es wurde jedoch reine *Iso-phtalsäure* erhalten. Da nun dieselbe Benzoldisulfosäure beim Schmelzen mit Kali *Resorcin* in fast theoretischer Menge (90 bis 95 Proc.) lieferte, so sehen Barth und Senhofer hierdurch den Widerspruch gelöst, welcher zwischen der aus neueren Versuchen (4) folgenden 1,3 Stellung des Resorcins und seinem vermeintlichen genetischen Zusammenhange mit Terephtalsäure bestand. Die weiterhin ausgesprochene Vermuthung, daß auch die von Garrick (2) und Irelan (5) erhaltene Säure *Iso-phtalsäure* gewesen sei, ziehen Barth und Senhofer in einer Nachschrift zurück, nachdem Sie Sich überzeugt hatten, daß *Brombenzolsulfosäure* aus Brombenzol einerseits *Resorcin*, andererseits (freilich nur in sehr geringer Menge) ein erst über 200° schmelzendes Nitril und beim Behandeln desselben mit Kali Terephtalsäure liefert. Sie sind mit Rücksicht auf die erhaltene Ausbeute geneigt, im letzteren Fall eine Umlagerung bei der Destillation mit Cyankalium anzunehmen, die Zuverlässigkeit der Kalischmelze dagegen einstweilen aufrecht zu erhalten. — R. Fittig (6) weist die in vorstehend besprochener Abhandlung ausgesprochene Ansicht über die Beobachtungen Gar-

(1) In der S. 644 citirten Abhandlung. Diese Arbeit, sowie die im folgenden Artikel besprochene wurden zu einer Zeit ausgeführt resp. begonnen, als der sich aus neueren Untersuchungen (vgl. besonders Ost, dieser Bericht S. 639 und Limpricht und Berndsen, daselbst S. 675) ergebende Unwerth der Kalischmelze zur Beurtheilung vonstellungsfragen noch nicht bekannt war. — (2) Jahresber. f. 1869, 395. — (3) Jahresber. f. 1871, 662. — (4) Vgl. besonders C. Wurster, dieser Ber. S. 468 und H. Salkowski, dieser Ber. S. 470. — (5) Jahresber. f. 1869, 617. — (6) Ann. Chem. 174, 122.

rick's als unrichtig zurück. Die von Letzterem aus Benzoldisulfosäure erhaltene Säure sei Terephtalsäure gewesen. Zur weiteren Bestätigung wiederholte Fittig den Versuch mit reinem, von Garrick selbst dargestelltem Dicyanbenzol, so wie mit solchem, das aus gut krystallisirtem, von Garrick bereitetem benzoldisulfos. Kalium dargestellt und nicht weiter gereinigt war. Es wurde stets reine Terephtalsäure erhalten. — Der von Wölz für das Nitril aus Isobrombenzolsulfosäure angegebene Schmelzpunkt beziehe sich auf die nicht weiter gereinigte Verbindung, das reine Nitril schmelze oberhalb 200° ; es liefert ebenfalls Terephtalsäure (1).

V. Meyer und E. Nölting (2) haben sich die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang, in welchem die *Brombenzolsulfosäure* und *Benzoldisulfosäure* einerseits mit dem Resorcin, andererseits mit der Terephtalsäure stehen, näher zu untersuchen, um den in demselben enthaltenen Widerspruch (vgl. den vorigen Art.) aufzuklären. Sie gingen zu diesem Zweck von der *Brombenzolsulfosäure* aus Brombenzol aus, deren einheitliche Natur zunächst festgestellt wurde. Das *Bleisalz* derselben wurde mit zur Lösung unzureichenden Mengen Wasser behandelt und das zuerst gelöste und zuletzt ungelöst Gebliebene durch Ueberführung in das schön krystallisirende *Chlorid* (3) (Schmelzpunkt 75 bis 76°) als identisch erkannt. Aus dem Chlorid stellte Nölting noch das *Brombenzolsulfamid* $C_6H_4Br.SO_2NH_2$ (weiße glänzende, bei 166° schmelzende Prismen) und das *Brombenzoldisulfid* $(C_6H_4Br.S)_2$ dar, welches perlmutterglänzende, dem Anthracen ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 93° bildet (3). Aus dieser Brombenzolsulfosäure wurde nun eine *Brombenzol-*

(1) Die Abweichungen zwischen den Resultaten von Garrick und Fittig und von Barth und Senhofer, sowie die theoretische Schwierigkeit, welche darin liegt, daß nach Wölz Brom- und Isobrombenzolsulfosäure *dieselben* Zersetzungsproducte liefern, scheinen nach neueren, im nächsten Jahrgang dieser Berichte zu besprechenden Untersuchungen von Nölting, Meyer und Michler, Barth und Senhofer einer befriedigenden Lösung entgegen zu gehen (vgl. den folgenden Artikel). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1308. — (3) Vgl. Hübner und Alsberg, Jahresber. f. 1870, 518.

disulfosäure dargestellt, indem dieselbe den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid bis zur vollständigen Verflüssigung ausgesetzt und die erhaltene Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren etwa 10 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt wurde. Der Process verläuft glatt und liefert nach dem Absättigen mit reinem Baryt sogleich chemisch reines *Baryumsalz* in reichlicher Menge (35 g aus 25 g Brombenzolsulfosäure). Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie oben in mehrere Fractionen gespalten: sämtliche Antheile besaßen denselben Habitus (perlmutterglänzende Blättchen) und gleiche Löslichkeit (55 bis 60 Th. wasserfreies Salz in 100 Th. Wasser von 22°). Die wässerigen Lösungen zeigen sehr auffallende Uebersättigung. Das bei 170° entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch und verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung. Die Einheitlichkeit der Säure wurde ferner constatirt, indem aus der ersten und letzten Fraction des Baryumsalzes das Kaliumsalz und hieraus das *Chlorid* dargestellt wurde. Habitus, Art der Krystallisation und Schmelzpunkt (102 bis 105°) waren durchaus dieselben. Aus der Brombenzoldisulfosäure soll nun durch Natrium eine Benzoldisulfosäure dargestellt und diese hinsichtlich ihrer Identität mit der gewöhnlichen, sowie hinsichtlich ihrer Zersetzungsproducte mit Cyankalium und Kali untersucht werden.

H. E. Armstrong (1) konnte durch Schmelzen von (im Ganzen 50 g) *benzoldisulfos. Kali* mit *ameisens. Natron* keine schätzbare Menge einer Dicarbonsäure gewinnen. Die geringe erhaltene Säure besaß die Eigenschaften der *Terephthalsäure*.

Auf demselben Wege wie zur Phenoltrisulfosäure (2) ist C. Senhofer (3) nun auch zur *Benzoltrisulfosäure* gelangt, nämlich durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Allein die Temperatur von 180° genügt hier nicht, bei derselben entsteht nur die bekannte Benzoldisulfosäure. Zweckmäßig verfährt man wie folgt. 10 g

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 406. — (2) Jahresber. f. 1878, 669. — (3) Ann. Chem. **174**, 248; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 229.

Benzol werden unter Abkühlung durch langsames Schwenken in 70 g Vitriolöl gelöst, das dickflüssige Liquidum rasch mit 35 bis 40 g Phosphorsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in einer Schale verrührt und die entstandene zähe Masse in starken Glasröhren 5 bis 6 Stunden auf 280 bis 290° erhitzt. Der gelbe Röhreninhalt wird mit Wasser bis zum Verschwinden der schwefligen Säure gekocht, dann mit Kalkmilch gesättigt und das im Filtrat von schwefels. und phosphors. Kalk befindliche Kalksalz der Benzoltrisulfosäure in das durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Kalisalz übergeführt. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze wurde die freie Säure durch Füllen mit Bleiacetat und Ammoniak und Zersetzung des wohl ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff dargestellt; um derselben die stets noch beigemischte Essigsäure zu entziehen, wurde sie nochmals mittelst Bleicarbonat in das Bleisalz übergeführt, dieses wiederholt mit Alkohol ausgekocht und wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die *Benzoltrisulfosäure* krystallisirt beim Stehen ihrer Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in langen, flachen, meist concentrisch gruppirten Krystallnadeln, die an der Luft schnell zerfließen und bei langem Stehen über Schwefelsäure opak werden. Bei 100° getrocknet ist sie $C_6H_5(SO_3H)_3 + 3 H_2O$, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich bereits. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Das *Kalisalz* $C_6H_5(SO_3K)_3 + 3 H_2O$ bildet grofse schiefe Prismen oder Tafeln, die bei langem Liegen an trockener warmer Luft allmählich verwittern, bei 100° nur $1\frac{1}{2} H_2O$, bei 260° alles Wasser verlieren. In heifses Wasser geworfen werden sie, bevor sie sich lösen, opak. Die Lösung giebt weder mit neutralem noch mit basischem Bleiacetat eine Fällung. Das *Barytsalz*, je nach der Art der Darstellung wasserfrei oder von der Formel $[C_6H_5(SO_3)_3]_2Ba_3 + 6 H_2O$, ist mikrokrySTALLINISCH und schwerer löslich als das Kalisalz. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt. Das *Silbersalz* $C_6H_5(SO_3Ag)_3$ krystallisirt im Vacuum in farblosen, am Licht nur langsam, bei 180° schnell sich schwärzenden Nadeln. Das *Bleisalz* $[C_6H_5(SO_3)_3]_2Pb_3 + 4 H_2O$ bildet feine, leicht lösliche Nadeln,

das *Cadmiumsalz* kleine Blättchen. — Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Kali, sowie beim Destilliren mit Cyankalium und beim Kochen des Destillats mit Aetzkali u. s. w. werden krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Körper erhalten. Die letzten Mutterlaugen des Kalisalzes enthalten noch ein anderes mikroskopisch-krystallinisches Salz.

P. Chrustschoff (1) theilte mit, daß ausschließlich *Toluolparasulfosäure* erhalten wird, wenn man in siedendes Toluol concentrirte Schwefelsäure allmählich einfließen läßt.

A. Engelbrecht (2) hat bei einer Wiederholung der Versuche von Hübner und Majert (3) über die α -*Parachlortoluolsulfosäure* auch von dieser Säure ein *Baryumsalz* erhalten, welches denselben Wassergehalt wie das Baryumsalz der entsprechenden gebromten Säure besitzt. Dasselbe scheidet sich aus den Mutterlaugen des β -Parachlorsulfitoluolbaryums zunächst in feinen Nadeln aus, die sich nach und nach in derbe, wohl ausgebildete Krystalle umwandeln. Beim Umkrystallisiren gaben die letzteren anscheinend vierseitige derbe Säulen von der Formel $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_3)_2Ba + 7 H_2O$. Ferner wurden dargestellt das *Kupfersalz* $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_3)_2Cu + 10 H_2O$, große hellblaue zusammengewachsene Prismen, und das *Bleisalz* $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot SO_3)_2Pb + 6 H_2O$, welches in derben oder langen dünnen durchsichtigen Nadeln krystallisirt.

E. A. Grete (4) bestätigt die früher von Ihm und Hübner (5) gemachte Angabe, daß aus Metabromtoluol nur *eine Metabromtoluolsulfosäure* entstehe. Das *Baryumsalz* derselben krystallisirt jedoch nicht wasserfrei, sondern mit 1 Mol. H_2O . — E. Wroblevsky (6) bezweifelt die Richtigkeit der Angabe bezüglich der Bildung von nur *einer Metabromtoluolsulfosäure*.

P. Chrustschoff (7) hat gefunden, daß bei der Einwirkung von *Schwefelsäure auf Aethylbenzol* wie in anderen ähn-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1165. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 796. — (3) Jahresber. f. 1873, 663. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 795. — (5) Jahresber. f. 1873, 661. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1063. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1166.

lichen Fällen zwei *isomere Aethylbenzolsulfonsäuren* gebildet werden. Wird Aethylbenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbad digerirt und die entstandene Säure in das Kalisalz übergeführt, so erhält man in überwiegender Menge ein weniger lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches beim Schmelzen mit Kali vorzugsweise *festes Aethylphenol* und nach der Ueberführung in das Chlorid mit Ammoniak ein krystallisirbares, bei 108° schmelzendes Amid liefert. Daneben wird in geringerer Menge ein weit löslicheres, aber ebenfalls krystallisirbares Kalisalz erhalten, aus dem sich ein krystallisirbares, aber niedriger als bei 108° schmelzendes Amid darstellen läßt. So erklärt sich die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg (1), welche aus äthylbenzolsulfos. Kali zwei isomere Aethylphenole erhielten.

Zur Ergänzung Seiner (2) Angaben über die *Dibenzylsulfosäure* theilte R. Kade (3) mit, daß dieselbe bei fortgesetztem Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur in *Dioxydibenzyl* $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)$ übergehe. Dasselbe bildet weiße, glänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heißem ziemlich leicht lösliche Blättchen. Gleichzeitig mit diesem Dioxydibenzyl wird *Paraoxybenzoësäure* (neben etwas Phenol und Spuren von Benzoësäure) erhalten, welche beim Ansäuern der Schmelze in Lösung bleibt, während das Dioxydibenzyl sich ausscheidet. Letzteres schmilzt, durch Sublimation gereinigt, bei 185° .

Nach H. Plascuda und Th. Zincke (4) liefert die von Milne (5) beschriebene *Benzyltoluoldisulfosäure* beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Aetzkali neben Phenolen Paraoxybenzoësäure und kleine Mengen einer anderen Säure, wahrscheinlich $C_{14}H_8(OH)_2O_3$. Plascuda und Zincke haben vergeblich versucht, die neben dieser Disulfosäure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzyltoluol entstehende andere Sulfo-

(1) Jahresber. f. 1870, 554. — (2) Jahresber. f. 1873, 676. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 239. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 985. — (5) Jahresber. f. 1872, 600.

säure zu isoliren, da sie nur amorphe Salze bildet. Ihr Kaliumsalz lieferte beim Schmelzen mit Aetzkali ähnliche Producte wie die Disulfosäure von Milne, nur entstand dabei neben Paraoxybenzoësäure noch Salicylsäure.

G. A. Smyth (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *substituirte Aniline* fortgesetzt. Im Allgemeinen bilden dieselben gut charakterisirte Sulfosäuren, die Reaction geht jedoch in keinem Falle so glatt von Statten wie bei dem Anilin selbst und verläuft mit der wachsenden Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome, sowie mit dem Kohlenstoffreichthum der ersetzenden Gruppen immer schwieriger und unvollkommener. Zur Darstellung von *Methylanilinsulfosäure* wurde nach der Methode von A. W. Hofmann (3) dargestelltes Methylacetanilid mit Schwefelsäure auf 140 bis 150° (bei höherer Temperatur tritt leicht Verkohlung ein) erhitzt, so lange sich noch Essigsäure entwickelte, dann verdünnt und das Baryumsalz dargestellt. Aus der filtrirten heißen Lösung schied sich zunächst ein rein weißes krystallinisches Pulver aus, welches sich als das Baryumsalz der *Disulfometholsäure* (Methionsäure) erwies, entstanden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Essigsäure. Die Mutterlauge enthielt das *methylanilinsulfos. Baryum*, welches von einer hartnäckig anhaftenden rothen Färbung durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle befreit, weiße Blätter von der Formel $(C_6H_4 \cdot NHCH_3 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$ darstellt. Die freie Säure verhält sich gegen Reagentien der Dimethylverbindung (s. unten) ganz analog, enthält jedoch kein Krystallwasser. Sie zersetzt sich bei 182° ohne vorher zu schmelzen. Mit Basen liefert sie schön krystallisirte Salze, die außerordentlich löslich sind. Das *Bleisalz* scheidet sich aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab. — Zur Darstellung von *Dimethylanilinsulfosäure* wurde Dimethylanilin mit einem kleinen Ueberschuß von Schwefelsäure mehrere

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1287. — (2) Jahresber. f. 1873, 664. — (3) Dieser Bericht, aromatische Amine.

Stunden auf 180 bis 190° erwärmt, bis eine Probe mit Aetznatron nur noch geringe Mengen der Base ausschied, das fast schwarze Product in Wasser gelöst und die Lösung, welche auch stark concentrirt keine Krystalle absetzte, mit Baryumcarbonat behandelt (mit Bleicarbonat läßt sich die freie Säure nicht ganz abstumpfen). Die Säure schmilzt bei 149 bis 150° unter Zersetzung. Von rauchender Schwefelsäure wird sie nicht weiter verändert. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden, auch mit einigen schweren Metallen sehr schön krystallisirende Salze, die sämmtlich Wasser enthalten und mit Ausnahme des *Ammoniumsalzes* in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Kupfersalz* wird, leicht reducirt, das *Silbersalz* ist aus demselben Grunde nicht in festem Zustande zu erhalten. — *Aethylanilinsulfosäure*. Armstrong (1) hatte angegeben, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylanilin nicht die genannte Säure, sondern Sulfanilsäure, wahrscheinlich neben Aetherschwefelsäure, erhalten wird. Smyth fand, daß bei Anwendung von Aethylanilin, welches zur Reinigung von Anilin so lange mit gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt war, bis sich keine Spur von schwefels. Anilin mehr ausschied und Chlorkalk kaum mehr eine Färbung erzeugte, neben Aethylanilinsulfosäure nur geringe Spuren von Sulfanilsäure gebildet wurden; etwas größere bei Aethylanilin, das nur durch Fractioniren gereinigt war und bei 202 bis 204° siedete. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Beobachtung von Armstrong in einem Anilingehalt des angewendeten Aethylanilins ihren Grund findet (2). Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylanilin bei 190° scheint erst nach einigen Tagen vollendet zu sein. Die Reinigung der entstandenen Säure erwies sich als sehr schwierig und gelang nur durch wiederholtes Fällen des

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 668. — (2) Auch bei den ersten Versuchen mit Methylanilin, wozu rectificirtes käufliches vom Siedep. 191 bis 192° verwendet wurde, schied sich nach dem Eingießen des Productes in Wasser alsbald Sulfanilsäure ab. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Methylanilin als anilinhaltig.

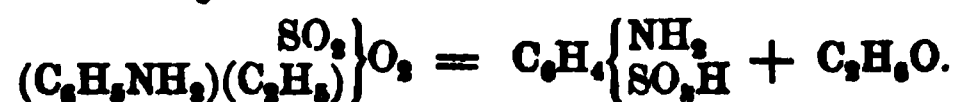
Methylanilinsulfosäure.

salzes mit Alkohol und Aether, wobei dasselbe eine klebrige Masse, endlich als leicht roth gefärbte Masse erhalten wird. Die Formel $(C_6H_4 \cdot NHC_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Die Säure selbst ist wasserfrei und zersetzt sich bei 210°. — Die Bildung der *Diäthylanilinsulfosäure* aus *Diäthylanilin* und Schwefelsäure bei 200 bis 210° erfolgt nach demselben Verfahren, und die Reinigung unterlag ähnlichen Schritten. Es wurden die freie Säure, ein wasserfreies Baryumsalz, welches sich bei 250° noch nicht zersetzt, und ein Calciumsalz erhalten. Die Formeln sind: $[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Die Säuren sind krystallinische, aber schlecht lösliche Verbindungen; die Silbersalze sind nicht darstellbar. Berzelius (1) hat nach dem von Limpricht angegebenen Verfahren, d. h. durch Erhitzen von *Diäthylanilin* auf 210°, eine *Methylanilinsulfosäure* erhalten, welche der von Smyth (3) beschriebenen wesentlich verschieden ist. Sie scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden Blättchen von der Zusan-
 $SO_3H + H_2O$ aus, die leicht verwittern und daher unlöslich sind. Das *Baryumsalz* $(C_7H_7N \cdot SO_3)_2Ba$ bildet kleine glänzende Säulen, die ihr Verhalten zeigen, das *Calciumsalz* $(C_7H_7N \cdot SO_3)_2Ca$ bildet glänzende Blättchen, die schon bei 100° wasserfrei werden. Das *Ammoniumsalz* schwach gelblich gefärbte Blättchen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung der Säure wurde eine *Diazverbindung* erhalten, welche die Formel $C_7H_6N_2$ zu besitzen scheint.

),

T. Lecco (1) hat die Beobachtung von Pratesi (2), daß das phenolsulfos. Toluidin beim Erhitzen in *Toluidinsulfosäure* übergeht, für das paraphenolsulfos. Para- und Orthotoluidin (3) bestätigt. Man unterbricht das Erhitzen der Salze, während dessen Phenol übergeht, sobald eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, erschöpft den Rückstand mit siedendem Wasser, verdampft den Auszug, entzieht durch Alkohol den größten Theil der färbenden Verunreinigungen und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Die Säure aus Paratoluidin ist identisch mit der α -Toluidinsulfosäure von Sell und Malytscheff (4), die aus Orthotoluidin mit der Säure von Gerver (5).

H. Limpricht (6) berichtete über eine Anzahl in Seinem Laboratorium ausgeführter Untersuchungen, welche sämmtlich *Derivate der Amidotoluolsulfosäuren* zum Gegenstande haben. Dieselben, welche z. Th. von den einzelnen Bearbeitern bereits ausführlich publicirt sind, werden in den nachfolgenden Artikeln besprochen werden. Limpricht (7) macht bei dieser Gelegenheit Mittheilung über eine neue Bildungs- und Darstellungsweise von *Amidosulfosäuren*. Pratesi und E. Kopp (8) hatten beobachtet, daß beim Erhitzen von phenolsulfos. Anilin Sulfanilsäure entsteht. Limpricht bestätigte dies, fand aber, daß auch *ätherschwefels. Anilin* dasselbe Product liefert:



Um diese bequeme Methode auf andere Amidobasen anzuwenden, zersetzt man deren oxals. Salz mit einer Lösung von rohem ätherschwefels. Kalk und erhitzt das aus dem Filtrat durch Krystallisiren oder einfacher durch Eindampfen erhaltene ätherschwefels. Salz in einem Kolben im Oelbade, indem man die Temperatur Anfangs langsam steigert, um Ueberschäumen zu

(1) Monit. scientif. [3] 4, 428. — (2) Jahresber. f. 1872, 614. — (3) Vgl. diesen Bericht, aromatische Amine. — (4) Jahresber. f. 1869, 686. — (5) Jahresber. f. 1873, 672; vgl. Pagel, dieser Ber. S. 700. — (6) An den in den folgenden Artikeln citirten Stellen der Deutsch. ch. Ges. Ber. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1349. — (8) Jahresber. f. 1871, 682.

rhüten, und zuletzt auf 200° erhält, wobei die meisten Amidosen sich noch nicht zersetzen. Der Rückstand im Kolben wird durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt. Bis jetzt wurden so dargestellt: Sulfanilsäure, Methylanilinsulfosäure (1), Orthotoluidinsulfosäure und Paratoluidinmetasulfosäure.

M. Schäfer (2) hat zur Gewinnung von Anhaltspunkten die Ermittlung der Stellung der NO₂-Gruppe in den *tribromtoluolsulfosäuren* von Hübner und Post (3) diese mit Schwefelammonium reducirt, aus den *Amidosäuren* durch Wirkung von salpetriger Säure unter Alkohol die entsprechenden *Diazoverbindungen* und durch Kochen derselben mit Wasser die *Kresolsulfosäuren* dargestellt und untersucht. Zur Herstellung der Bromtoluolsulfosäuren wurde käufliches Bromtoluol ohne Weiteres mit Schwefelsäure behandelt und die gleichzeitig entstandenen Sulfosäuren vermittelt der Baryumsalze trennt. Von diesen ist das der Orthobrommetasulfotoluolsäure die schwerlöslichste, darauf folgt das der (β)-Parabromorthosulfotoluolsäure, endlich das der (α)-Parabrommetasulfotoluolsäure. Die untersuchten Derivate der direct aus diesen Salzen dargestellten Nitrosäuren sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

	Derivate aus Nitro-orthobrommetasulfotoluolsäure (Orthobromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitro-parabrommetasulfotoluolsäure (α-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitro-parabromorthosulfotoluolsäure (β-Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).
Freie Amidosäure.	Krystallisirt aus C ₇ H ₅ .Br.NH ₂ .SO ₃ H. in heißem Wasser in langen rhombischen Blättern, aus Alkohol in Warzen. Es löst sich 1 Th. bei 21° in 188 Th. Wasser und in 32 Th. Weingeist (4).	Krystallisirt aus C ₇ H ₅ .Br.NH ₂ .SO ₃ H. in heißem Wasser in grauweissen Nadeln. Löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist.	Krystallisirt aus C ₇ H ₅ .Br.NH ₂ .SO ₃ H. in heißem Wasser in scharf ausgeprägten kleinen Prismen, die sich schwer in Wasser (1 Th. in 81 Th.), leichter in Weingeist lösen (5).

(1) Dieser Bericht S. 684. — (2) Ann. Chem. 174, 357; Deutsch. chem. Ber. 1874, 1855. — (3) Jahresber. f. 1878, 655 ff. — (4) Die Säure zerfällt mit Wasser und Brom in Schwefelsäure und Tribromtoluidin, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und sich mit Wasserdampf in fast weissen, 82° schmelzenden Flocken verflüchtigt. — (5) Giebt mit Brom und Wasser

	Derivate aus Nitro-orthobrommetasulfotoluolsäure (Orthobromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitro-parabrommetasulfotoluolsäure (α -Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).	Derivate aus Nitro-parabromorthosulfotoluolsäure (β -Parabromsulfinitrotoluol, Hübner u. Post).
Baryumsalz.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. Mikroskopische quadratische Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösen.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 4 H_2O$. Kleine weiße Warzen.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2 H_2O$. Weiße, leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.
Bleisalz.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$. Leicht lösliche längliche Tafeln, die sich an der Luft gelb färben.		
Natriumsalz.			$C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3Na + 2 H_2O$. Undeutliche mikroskopische, sehr lösliche Krystalle.
Diazoverbindung.	Bräunliches, leicht zersetzliches Pulver, das sowohl mit Wasser, wie mit Bromwasserstoff dieselbe Kresolsäure liefert.	Kurze, dicke, rothe Nadeln, die durch Schlag explodiren und von Wasser, Bromwasserstoffsäure und Weingeist leicht zersetzt werden.	Blafsrothe mikroskopische (rhom-bische?) Krystalle. Verpufft durch Schlag, sowie bei 160° . Wird leicht zersetzt. Durch HBr entsteht Dibromorthosulfotoluolsäure (siehe unten).
Kresol-sulfosäure.			Brauner Syrup.
Baryumsalz.	Mit Wasser dargestellt: grauweiße undeutliche sehr lösliche Krystalle mit $4\frac{1}{2} H_2O$. Mit HBr dargestellt: spiefsige Krystalle mit $8 H_2O$.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.	$(C_7H_5 \cdot Br \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba + 8 H_2O$. Leicht lösliche, weiße, lange, verästelte Nadeln.
Bleisalz.	Weiße, lange, vierseitige Säulen, an der Luft schnell gelb werdend. $(C_7H_5 \cdot Br \cdot OH \cdot SO_3)_2Pb + 2 H_2O$.		

ebenfalls Tribromtoluidin, das aus Weingeist in gelben, glänzenden, bei 72° schmelzenden Schüppchen krystallisirt.

Dibromorthosulfotoluolsäure bleibt beim Verdunsten einer Lösung der Diazoparabromorthosulfotoluolsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure als nicht krystallisirender Syrup. Das *Natriumsalz* $C_7H_5 \cdot Br_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in hellgelben verästelten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5 \cdot Br_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet sehr schwer lösliche, kleine, weberschiffähnliche Krystalle.

F. Jensen (1) hat die *Paramidoorthosulfotoluolsäure* untersucht. Dieselbe entsteht neben einer isomeren Säure (2) bei der Behandlung von Paratoluidin mit Schwefelsäure und bei der Reduction der schon von Beilstein und Kuhlberg (3) dargestellten *Paranitrotoluolsulfosäure* (4). Letztere krystallisirt nach Jensen aus Wasser in hellen, schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems von der Formel $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot SO_3H + 2\frac{1}{2}H_2O$, welche bei 130° erweichen und bei 133.5° schmelzen. Aus stark schwefelsäurehaltiger Lösung scheidet sie sich wasserfrei aus und schmilzt dann schon bei 130° . Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. 100 Thl. der wässerigen Lösung enthielten bei 23° 67.71 Thl. wasserhaltige Säure, bei 28° 71.45 Thl. Das *Baryumsalz* besaß die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Zusammensetzung (ebenso das *Bleisalz*), verlor aber über Schwefelsäure oder bei 120° nur $2\frac{1}{2}H_2O$, den Rest erst bei 190° . Das *Kalium-* und das *Ammoniumsalz* bilden lange, feine, wasserfreie Nadeln. Das *Chlorid* $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot SO_2Cl$ krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 43 bis 44.5° . Es löst sich leicht in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol. Das *Amid* $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung in langen spröden Nadeln vom

(1) Ann. Chem. Pharm. 173, 230; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 55. —

(2) Vgl. Pechmann, dieser Bericht S. 694. — (3) Jahresber. f. 1869, 398. —

(4) Jensen stellte dieselbe dar durch Lösen von Paranitrotoluol in reiner Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmen, bis eine Probe sich in Wasser klar löste.

Schmelzp. 186° ab. Es löst sich schwer in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, noch leichter in Ammoniak. Die vermittelst Schwefelwasserstoff aus der Nitrosäure erhaltene *Paramidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H + H_2O$ krystallisirte in harten, farblosen schönen Rhomboëdern, niemals in breiten Säulen (Beilstein und Kuhlberg). Sie löst sich nur schwer in heißem Wasser, nicht in Alkohol und Aether und ist mit der rhomboëdrischen Säure von Buff (1) sowie mit der β -Toluidinsulfosäure von Malyscheff (2) identisch. Durch Einwirkung von Brom auf ihre kochende wässrige Lösung entsteht immer nur ein Monobromderivat, die *Brompara-amidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3H$. Diese Säure bildet glänzende, feine weiße Nadeln, die sich am Lichte und in Lösung dunkler färben, sich sehr schwer selbst in siedendem Wasser, nicht in Weingeist und Aether, ziemlich leicht in Chlor- und Bromwasserstoff lösen. Beim Schmelzen mit Kali tritt kein Bromtoluidin auf. *Kaliumsalz* $C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3K + H_2O$. Leicht lösliche derbe harte Prismen. *Baryumsalz* $(C_7H_5 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 7H_2O$. Aus Wasser in derben Säulen, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirend; verliert das Krystallwasser fast vollständig über Schwefelsäure, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. *Bleisalz*. Leicht lösliche Blättchen. *Silbersalz*. In kaltem Wasser schwer lösliche weiße Nadeln, die sich äußerst leicht bräunen. Aus der Amidosäure stellte Jensen die schon von Ascher (3) erhaltene *Diazoverbindung* dar, welche Er als kleine, gelb bis braun gefärbte Nadeln beschreibt, und aus dieser nach bekannten Methoden die entsprechende Toluol-, Kresol-, Bromtoluol- und Chlortoluolsulfosäure. Die erstere erwies sich als identisch mit der von A. Wolkow (4) und von Hübner und Terry (5) beschriebenen *Orthotoluolsulfosäure*, die gebromte Säure mit dem β -Parabromsulfitoluol von Hübner und Post (6) und die

(1) Jahresber. f. 1870, 748. — (2) Jahresber. f. 1869, 686. — (3) Jahresber. f. 1871, 619 (1). — (4) Jahresber. f. 1870, 744 (β -Säure). — (5) Jahresber. f. 1871, 672 (α -Säure). — (6) Jahresber. f. 1873, 657.

gechlorte mit der β -*Parachlortoluolsulfosäure* von Hübner und Majert (1). Die *Parakresolorthosulfosäure* $C_7H_6 \cdot OH \cdot SO_3H + 5H_2O$ ist dagegen verschieden von der Sulfosäure aus Para(α)-Kresol von Engelhardt und Latschinoff (2). Sie hinterbleibt beim Eindampfen als Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie in langen weissen Nadeln erhalten, die bei 98.5° schmelzen, an der Luft verwittern, über Schwefelsäure wasserfrei werden und dann bei 187 bis 188° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Das *Baryumsalz* $[C_7H_6(OH)SO_3]_2Ba$ wurde nur amorph erhalten (ebenso die *Alkalisalze* und das *Bleisalz*); seine concentrirte Lösung gab mit Barythydrat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auf Alkoholzusatz verschwindet.

E. Weckwarth (3) hat die von Jensen (4) erhaltene *Bromparamidoorthosulfotoluolsäure* zum Ausgangspunkt einer weiteren Untersuchung gemacht. Die erforderliche *Paramidoorthosulfotoluolsäure* stellte Er nach einem Verfahren dar, welches gleichzeitig als zweites Product *Orthoamidoparasulfotoluolsäure* liefert (5), bromirte dieselbe und behandelte sie unter

(1) Jahresber. f. 1873, 662. — (2) Jahresber. f. 1869, 448. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1873, 191; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 450. — (4) Dieser Bericht S. 689. — (5) In eine Anzahl Literkolben werden je 200 cbcm Toluol und 200 cbcm rauchender Schwefelsäure gebracht und durch anfangs vorsichtiges, zuletzt heftigeres Umschütteln mit einander vereinigt. Nach etwa einer Stunde ist in der Regel die Verbindung vollendet. Zu dem so erhaltenen dickflüssigen oder auch krystallinischen Gemenge von Ortho- und Parasulfotoluolsäure setzt man tropfenweise Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht — indem man nach jedem Zusatz tüchtig umschüttelt und die Abkühlung der heiss gewordenen Mischung abwartet —, bis nach Zusatz einer grösseren Menge derselben keine Erwärmung mehr eintritt. Man gießt das entstandene Gemenge von Paranitroorthosulfo- und Orthonitroparasulfotoluolsäure in das sechsfache Volum Wasser, colirt nach mehreren Stunden von etwas abgeschiedenem Dinotrotoluol und neutralisirt mit Kalkhydrat. Die Trennung der Säuren geschieht mittelst der Kalksalze oder vollkommener mittelst der Bleisalze (in beiden Fällen scheidet sich das Salz der Orthonitrosäure zuerst aus), worauf man sie mit Hilfe von Schwefelammonium amidirt. Waren die Nitrosäuren nur durch die Calciumsalze getrennt worden, so bedürfen die Amidosäuren einer

absolutem Alkohol mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht die *Diazoverbindung* $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot Br \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$. Beim Erwärmen mit Alkohol geht diese in eine Bromtoluolsulfosäure über, welche mit der β -Säure von Wroblevsky (1) identisch zu sein scheint (obgleich nicht immer (2) derselbe Wassergehalt in den Salzen gefunden wurde) und demnach als *Metabromorthosulfotoluolsäure* zu bezeichnen wäre. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als schwach gelber Syrup zurück, der in der Kälte krystallinisch durch Abscheidung mikroskopischer, rhombischer, sehr zerfließlicher Tafeln erstarrt. *Kaliumsalz* $C_7H_5BrSO_3K + H_2O$ (3). Dünne große rhombische Tafeln. Das Krystallwasser entweicht bei 150° . *Natriumsalz* $C_7H_5BrSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$. Aus Wasser in stark glänzenden gelben Schuppen, aus Weingeist in zerfließlichen Warzen krystallisierend und in beiden leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur. *Baryumsalz* $(C_7H_5BrSO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ (4). Feine rosettenförmig gruppirte Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 160° . *Strontiumsalz* $(C_7H_5BrSO_3)_2Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine glänzende gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, den Rest bei 160° . *Kupfersalz* $(C_7H_5BrSO_3)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$. Zeisiggrüne glänzende

weiteren Trennung, wozu man sie in die Baryumsalze überführt. Aus der Lösung derselben krystallisiert successive das Salz der Orthoamidosäure aus, das der Paramidosäure bleibt in der Mutterlauge. Die erstere Säure krystallisiert in Nadeln und Prismen, die letztere in Rhomboëdern. Ferner wird die wässrige Lösung der Orthoamidosäure in der Wärme durch Eisenchlorid dunkelviolett, die Paramidosäure roth gefärbt. Eine concentrirte Lösung der Orthoamidosäure in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure giebt beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag; kocht man nun, so wird die Flüssigkeit gelb. Die gleiche Lösung der Paramidosäure bleibt beim Verdünnen klar und wird, nur gekocht, blutroth. — (1) Jahresber. f. 1871, 678; vgl. Hübner und Grete, Jahresber. f. 1873, 661. — (2) Oder vielmehr nie. S. — (3) Wroblevsky giebt keinen Wassergehalt an. — (4) Wroblevsky fand in seinem Salz nur $1\frac{1}{2}H_2O$ (die Angabe $3H_2O$ im Jahresber. ist demnach zu berichtigen).

Blättchen oder solide Prismen, sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. *Bleisalz* (1). In zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalt : 1) $(C_7H_5BrSO_3)_2Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$. Zarte gelbe, zu Warzen gruppierte Säulen, die über Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 150° verlieren. 2) $(C_7H_5BrSO_3)_2Pb + 5H_2O$. Hellgelbe, stark glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Farbe und Glanz unter Verlust von $1H_2O$ einbüßen. Der Rest des Wassers entweicht bei 150° . Das *Chlorid* ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt jedoch in einer Kältemischung strahlig krystallinisch. Das *Amid* krystallisiert aus heißem Wasser in sehr feinen weißen Nadeln (trocken fast wie Baumwolle aussehend) vom Schmelzp. 155° , aus Alkohol oder Aether in glänzenden, bei 154° schmelzenden Schuppen, aus Chloroform in soliden gelben Nadeln, die erst bei 165° und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 162° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, leicht auch in concentrirter Schwefelsäure. Beim Kochen der freien Metabromorthosulfotoluolsäure mit feuchtem *Silberoxyd* scheidet sich alsbald alles Brom als Bromsilber ab (2). Dasselbe Verhalten zeigte die Orthobrommetasulfotoluolsäure, die Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure und die Metabromparakresolorthosulfosäure (aus obiger Diazoverbindung beim Erwärmen mit Wasser entstehend), dagegen nicht, nach Versuchen von Hayduck (3), die gebromten Säuren, die sich von der Orthoamidoparasulfotoluolsäure ableiten. — Einige Salze der *Nitrometabromorthosulfotoluolsäure* wurden durch Behandeln der Salze der Metabromsulfotoluolsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt (4). *Natriumsalz*. $C_7H_5Br.NO_2.SO_3Na$. Glanzlose, gelbe, leicht lösliche Körner. *Baryumsalz* $(C_7H_5Br.NO_2.SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Hell-

(1) Nach Wroblevsky mit $3H_2O$ krystallisirend. — (2) Die Vermuthung, daß gleichzeitig eine Kresolsulfosäure entstehe, fand Pagel (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1895) nicht bestätigt. — (3) Siehe das Citat in (2). — (4) Die betonte Aehnlichkeit derselben mit den von Wroblevsky erhaltenen Nitroverbindungen findet sich im Krystallwassergehalt mindestens nicht. S.

gelbe, glänzende, rosettenartig gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. *Calciumsalz* $(C_7H_5Br \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca + 5H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Säulen. — Trägt man getrocknete und fein gepulverte Paramidoorthosulfotoluolsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich ohne Färbung und Gasentwicklung. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung über Kalk scheiden sich grosse röthliche Krystalle $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$ aus, welche beim Erhitzen verpuffen und als *Nitrodiazosulfotoluolsäure* aufzufassen sind. Sie zerlegen sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und *Nitrokresolsulfosäure*. Durch Kochen derselben mit absolutem Alkohol erhielt Pagel (1) *Nitrosulfotoluolsäure*, die in sternförmig gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ bildet schön roth gefärbte, büschelförmig vereinigte Nadeln. Durch Reduction mit Schwefelammonium wird sie in *Amidosulfotoluolsäure* verwandelt, welche in schwer löslichen kleinen Nadeln auftritt und deren *Baryumsalz* $(C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ in leicht löslichen kleinen Prismen anschiesst. Diese Amidosäure ist verschieden von allen bekannten Isomeren, daher sie entweder Orthoamido- oder Metaamidoorthosulfotoluolsäure sein muss. Zugleich mit der Nitrodiazoverbindung und zuweilen vorherrschend entsteht nach Pagel eine *Dinitrodiazoverbindung* $C_7H_4(NO_2)_2 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$, welche gelbe, sehr unbeständige Krystalle bildet. *Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure* giebt nach Weckwarth mit rauchender Salpetersäure eine rothe Lösung, aus welcher sich nach vorsichtigem Verdünnen mit wenig Wasser bei längerem Stehen gelbe glänzende Blättchen der *Nitrodiazoverbindung* $C_7H_4 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$ abscheiden, die beim Erhitzen verpuffen und sich in Wasser unter Stickgasentwicklung und Bildung einer *Nitrobromkresolsulfosäure* zersetzen. Ferner wurden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1894.

Nitrodiazoverbindungen erhalten aus Orthoamidoparasulfotoluolsäure und aus Paramidometasulfotoluolsäure (1).

H. v. Pechmann (2) hat die *Paramidometasulfotoluolsäure* (3) eingehend untersucht. Sie entsteht, wie bekannt, beim Erhitzen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure zugleich mit der *Paramidoorthosulfotoluolsäure* (4) und einer *Paramidodisulfotoluolsäure*. Die Quantität, welche man von jeder Säure erhält, hängt von der Temperatur ab, so daß bei niedrigerer die Metasulfosäure, bei höherer die Orthosäure und die Disulfosäure vorherrscht. Directe Versuche ergaben, daß jede der Monosulfosäuren, mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure 20 Minuten auf 180 bis 200° erhitzt, theilweise (die Metasulfosäure zum größeren Theil) in die isomere Säure und in Disulfosäure übergeht. Die größere Löslichkeit der Metasulfosäure in Wasser und namentlich in Weingeist erleichtert ihre Trennung von der Paramidoorthosulfosäure. Auch die Bleisalze können zu demselben Zwecke dienen, da das metasulfos. Blei ziemlich schwer, das orthosulfosäure sehr leicht löslich in Wasser ist. Die Disulfosäure bleibt in der Mutterlauge der beiden Monosulfosäuren. Die Eigenschaften der *Paramidometasulfotoluolsäure* fand Pechmann im Allgemeinen übereinstimmend mit den Angaben von Sell, Malyscheff und Buff (3). Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Thl. Wasser; von absolutem Alkohol wird sie kaum, von Aether gar nicht aufgenommen. Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, bei 130° verlieren sie das Krystallwasser vollständig. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid namentlich beim Erwärmen eine rothe Färbung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° zersetzt sich die Säure in Schwefelsäure und Toluidin; letzteres bildet sich auch beim Destilliren mit Kalihydrat. Schmilzt man aber mit Kalihydrat, bis die Wasserstoffentwicklung bedeutend nach-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 452. — (2) Ann. Chem. **173**, 195; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 718. — (3) Vgl. Sell, Jahresber. f. 1868, 426; Malyscheff (α -Toluidinsulfosäure), Jahresber. f. 1869, 686 und Buff, Jahresber. f. 1870, 748. — (4) Dieser Bericht S. 688.

gelassen, so entsteht wesentlich Paraoxybenzoësäure. Von schmelzendem ameisens. Natron wird sie nicht verändert. Das *Baryumsalz* $(C_7H_7NSO_3)_2Ba + 3H_2O$ (1) krystallisirt aus concentrirten Lösungen in farblosen sechseitigen Blättchen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Es wird erst bei 130° wasserfrei. *Bleisalz* $(C_7H_7NSO_3)_2Pb + 2H_2O$. Farblose lange Nadeln, viel schwerer löslich als das vorige. Die *Diazoverbindung* $C_7H_6\left\{\begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix}\right\}$ wird am besten unter Wasser von 30 bis 40° dargestellt. Sie löst sich selbst in Wasser von 60° ohne merkliche Zersetzung und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, schwach rothen, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in farblosen Blättern. Alkohol läßt sie bei seinem Siedepunkt unverändert; bei einem Ueberdruck von 200 mm Quecksilber entsteht *Metasulfotoluolsäure*. Diese bildet nach der Behandlung mit Kohle eine farblose, zerfließliche Krystallmasse. *Baryumsalz* $(C_7H_7SO_3)_2Ba + 2H_2O$. In Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche Warzen. *Bleisalz* $(C_7H_7SO_3)_2Pb + H_2O$. Aus Wasser in Warzen mit strahligem Gefüge anschießend; aus Alkohol konnten keine Nadeln erhalten werden. *Chlorid*. Gelbliches Oel. *Amid*, $C_7H_7SO_3NH_2$. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rhombischen Tafeln, aus concentrirteren in glänzenden Blättchen und Nadeln. Schmelzpunkt etwas unter 100° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether. Diese Eigenschaften weichen von den Angaben Müller's (2) zum Theil ab. Durch Kochen mit Wasser wird die Diazosäure in *Parakresolmetasulfosäure* übergeführt, welche beim Eindampfen als rothbrauner Syrup zurückbleibt und mit Eisenchlorid eine prachtvoll blaue, durch Mineral-säuren verschwindende Färbung giebt. Die Salze, welche schwer zu entfärben sind, stimmen vollkommen mit denen der von Engelhardt und Latschinoff (3) auf gleiche Weise

(1) Malyscheff giebt die Formel $5C_7H_7NSO_3ba + 4H_2O$. — (2) Jahresber. f. 1871, 669; auch von denen Pagel's (dieser Bericht S. 701). S. — (3) Jahresber. f. 1869, 448.

erhaltenen α -Kresolsulfosäure überein. Das *Bleisalz*, dessen Wassergehalt Sie nicht angeben, krystallisirt aus Wasser in zu Warzen vereinigten Nadeln $(C_7H_7SO_4)_2Pb + 3H_2O$, aus verdünntem Weingeist, in welchem es etwas weniger löslich ist, in glänzenden Blättchen mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefert diese Kresolsulfosäure Paraoxybenzoësäure neben zweifelhaften Spuren von Protocatechusäure (1). Erwärmen mit Salpetersäure führt sie in das schon auf S. 479 beschriebene *Dinitroparakresol* über, welches auch entsteht, wenn die Diazoverbindung einige Zeit der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure überlassen wird, oder wenn man die wässrige Lösung, aus welcher sich die Diazoverbindung abgeschieden hat, eindampft. Durch Zersetzung der letzteren mit Bromwasserstoffsäure wurde eine *Parabrommetasulfotoluolsäure* erhalten, welche hinsichtlich des *Baryum-* und *Bleisalzes* mit dem α -Parabromsulfitoluol von Hübner und Retschy (2) übereinstimmt. Dagegen bildete das *Chlorid*, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 61° schmelzende Krystalle und das *Amid* schmolz auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 147° . Die freie, aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure $C_7H_6BrSO_3H + H_2O$ beschreibt Pechmann als farblose Blätter und Prismen, welche bei 100° , aber nicht über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren, bei 105 bis 110° ohne Zersetzung schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen. — Trägt man Paramidometasulfotoluolsäure in kalte rauchende Salpetersäure ein, so wird sie in *Orthonitrodiazometasulfotoluolsäure* $C_7H_5NO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$ verwandelt. Durch Füllen mit Wasser wird dieselbe als voluminöser, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag, durch Verdunsten der salpeters. Lösung bei Lufttemperatur in langen, zerbrechlichen, dunkelvioletten Nadeln erhalten. Sie explodirt beim Erhitzen und Schlagen sehr heftig und giebt beim Erwärmen mit Wasser eine intensiv violette

(1) Vgl. Barth, Jahresber. f. 1870, 558. — (2) Jahresber. f. 1878, 656; allerdings verwittern nach Pechmann beide Salze über Schwefelsäure. S.

Lösung. Durch Kochen mit Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht daraus eine *Orthonitrometasulfotoluolsäure*, deren *Baryumsale* $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ in gelben glänzenden Blättchen krystallisirt, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und bei 150° das Krystallwasser verlieren. Schwefelammonium führt sie in *Orthoamidometasulfotoluolsäure* $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H + H_2O$ über, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, farblose mikroskopische Nadeln bildet, sich leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser und Alkohol löst und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid namentlich beim Erwärmen eine intensiv rothgelbe Färbung giebt. Die Salze derselben sind leicht löslich. Das *Bleisalz* krystallisirt in wohl-angebildeten mikroskopischen (monoklinen?) Prismen. Beim Destilliren mit Kalihydrat giebt sie *Orthotoluidin*, wodurch die Stellung der Amidogruppe und die der Nitrogruppe in der Nitrosäure fixirt ist (1). — Wird die Paramidometasulfotoluolsäure mit 2 Mol. Brom zusammengebracht, so zerfällt sie vollständig in Schwefelsäure und *Dibromtoluidin* (2) :



Bei Anwendung von mehr Brom ist die Zersetzung dieselbe, nur wird *Tribromtoluidin* (3) gebildet. Leitet man aber die Dämpfe von 1 Mol. Brom durch die kalte wässrige Lösung der Säure, so entsteht außer Dibromtoluidin, welches sich niederschlägt, noch *Bromparamidometasulfotoluolsäure*, welche in

(1) Die Nitrosäure ist vielleicht mit der von Beilstein und Kuhlberg (Jahresber. f. 1869, 400) aus Ortho-(früher Meta-)nitrotoluol erhaltenen, die Amidosäure mit deren Reduktionsproduct (a. a. O. 401) oder mit der Orthoamidometasulfotoluolsäure von Pagel (dieser Bericht S. 700) identisch. S. — (2) Dieses *Dibromtoluidin* $C_7H_5Br_2NH_2$ schmilzt bei 74° und besitzt auch die sonstigen Eigenschaften des von Wroblevsky (Jahresber. f. 1869, 685) durch Einleiten von Brom in eine Lösung von salza. Paratoluidin erhaltenen Dibromtoluidins. — (3) Dieses *Tribromtoluidin*, welches noch nicht beobachtet zu sein scheint, krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen farblosen Nadeln, die bei 113° schmelzen und leicht sublimiren. Von beigemischtem Dibromtoluidin befreit man es durch Auskochen mit Salzsäure (die salza. Lösung scheidet beim Erkalten das Dibromtoluidin wieder aus).

Lösung bleibt und daraus mittelst des schwerlöslichen Baryumsalzes isolirt wird. Die freie Säure $3 \text{C}_7\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus Wasser oder Weingeist, in denen sie leicht löslich ist, in gelben Nadeln, welche ihr Krystallwasser erst bei 130° verlieren und sich über 200° , ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. In Aether ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein, beim Destilliren mit Kalihydrat wird *Bromtoluidin* als farbloses Oel erhalten, das mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. *Kaliumsalz* $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNSO}_3\text{K}$. Dicke farblose Prismen, ziemlich löslich in kaltem, mehr in heißem Wasser. *Baryumsalz* $(\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNSO}_3)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Kleine harte glänzende rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure nicht verwittern. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, nicht in Alkohol löslich. *Bleisalz* $(\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNSO}_3)_2\text{Pb}$. Farblose glänzende Nadeln, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. *Silbersalz* $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNSO}_3\text{Ag}$, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in feinen kurzen Nadeln aus und krystallisirt aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, am Lichte färbt es sich grau. — Aus der gebromten Säure entsteht durch salpetrige Säure die *Diazoverbindung* $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{N}=\text{N} \end{smallmatrix} \right\}$, ein braunrothes Pulver (mikroskopische rhombische Tafeln), welches durch Hitze und Schlag explodirt, sich schon mit kaltem Wasser langsam zersetzt, aber nicht beim Kochen mit Alkohol. Bei Erhöhung des Drucks entsteht *Brommetasulfotoluolsäure*. Diese bildet nach der Reinigung eine farblose Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3\text{K}$ krystallisirt aus nicht zu verdünnter Lösung in schönen Prismen. *Baryumsalz* $2 \text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3)_2\text{Ba} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Farblose, derbe lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. *Bleisalz* $(\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3)_2\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Aus heißer Lösung in Gruppen langer Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. Das *Chlorid* schmilzt bei 53° , das *Amid* bei 134° . Das Chlorid und Amid der Orthobromsulfotoluolsäure von Müller (1)

(1) Jahresber. f. 1873, 658.

besitzt denselben Schmelzpunkt, der Wassergehalt der Salze weicht jedoch vollständig ab (1). — *Paramidodisulfotoluolsäure* $C_7H_5NH_2(SO_3H)_2 + H_2O$. Setzt sich aus der sehr concentrirten Mutterlauge der beiden Monosulfosäuren in Warzen ab. Sie ist auch in Weingeist sehr löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 130° . Das *Baryumsalz* $C_7H_5N(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Weingeist zur heißen concentrirten Lösung in feinen glänzenden Blättchen aus. Es verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Das *Bleisalz* wird auf gleiche Art in kleinen harten Warzen erhalten und ist noch leichter in Wasser löslich. Da die Disulfosäure aus beiden Monosulfosäuren entsteht, so ist sie wohl Paramidoorthosulfometasulfotoluolsäure (2).

F. Lorenz (3) erhielt durch Erwärmen von 1 Th. *Metatoluidin* mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 175° ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure. Erstere fällt beim Verdünnen mit Wasser aus, während letztere in Lösung bleibt. Die *Metamidoorthosulfotoluolsäure* $C_7H_5NH_2 \cdot SO_3H$ krystallisirt in dicken rhombischen Tafeln, die erst über 275° , ohne vorher zu schmelzen, verkohlen und in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich sind. Das leicht lösliche *Baryumsalz* $(C_7H_5NSO_3)_2Ba + 9H_2O$ krystallisirt in dünnen Tafeln oder langen Prismen, das *Bleisalz* $(C_7H_5NSO_3)_2Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$ in Warzen. Auf Zusatz von überschüssigem Brom zur wässrigen Lösung der Säure tritt vollständige Zersetzung in Schwefelsäure, Bromwasserstoff und *Tribromtoluidin* $C_7H_3Br_3N$ ein. Dieses krystallisirt aus Weingeist in röthlichen, bei 95° schmelzenden Nadeln und sublimirt in feinen weißen Nadeln, die erst bei 101° schmelzen. Es löst sich nicht in concentrirter Natronlauge und Salzsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden. Behandelt man die

(1) In demselben Verhältnisse steht die Säure zu der von Pagel (dieser Bericht S. 700). S. — (2) Dafs die Sulfogruppen gerade die Stellen 2 und 3 einnehmen, wie Pechmann meint, ist damit nicht gesagt, sogar unwahrscheinlich. S. — (3) Ann. Chem. Pharm. 173, 185; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 449.

Amidosulfosäure unter Weingeist von 60 Proc. mit salpetriger Säure, so geht sie in eine Diazosäure über, welche beim Kochen mit Alkohol *Orthosulfotoluolsäure* liefert. Die Constitution der Monosulfosäure ist damit erwiesen. Die *Metatoluidindisulfosäure* setzt sich beim Abdampfen sehr leicht in Monosulfosäure und freie Schwefelsäure um. Beim Behandeln mit Barytwasser und Kohlensäure liefert sie ein *saures Baryumsalz* $(C_7H_7N \cdot SO_3H \cdot SO_3)_2Ba + 12\frac{1}{2} H_2O$? (1), welches in feinen verfilzten Nadeln krystallisirt, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Das *Bleisalz* $C_7H_7N(SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ bildet harte gelblichweisse Krusten, welche sich in Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht lösen.

P a g e l (2) ist bei einer Wiederholung der Untersuchung von G e r v e r (3) über die *Orthotoluidinsulfosäure* (4) zu etwas abweichenden Resultaten bezüglich der aus der Diazoverbindung dargestellten *Orthobromtoluolsulfosäure* gelangt. Die Säure selbst wurde in sehr löslichen sechseitigen Blättchen erhalten, das *Baryumsalz* in warzigen Krystallen von der Formel $(C_7H_6Br \cdot SO_3)_2Ba + \frac{1}{2} H_2O$ (früher $9 H_2O$). Neu beschrieben sind : *Kaliumsalz* $C_7H_6Br \cdot SO_3K + H_2O$; in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen. *Calciumsalz* $(C_7H_6Br \cdot SO_3)_2Ca + H_2O$; sternförmig vereinigte Blättchen. *Bleisalz* $(C_7H_6Br \cdot SO_3)_2Pb + 2 H_2O$; zu Warzen vereinigte kurze Nadeln. *Kupfersalz* $(C_7H_6Br \cdot SO_3)_2Cu + 3 H_2O$; mikroskopische Tafeln. Das *Chlorid* bildet gefiederte Krystalle, die bei 53° schmelzen, das *Amid* je nach dem Lösungsmittel Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt zwischen 134 und 137° lag. Zeigt sich in den letzteren Daten Uebereinstimmung mit dem Orthobrommetasulfitoluol von H ü b n e r und P o s t (5), so wurde doch der Wassergehalt der meisten Salze anders gefunden. Die Identität beider Säuren ist daher zweifelhaft. Etwas grössere Uebereinstimmung

(1) Im Original steht die unmögliche Formel $[C_7H_7N(SO_3)_2]_2Ba + 12\frac{1}{2} H_2O$? — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1892. — (3) Jahresber. f. 1873, 672. — (4) Das *Baryumsalz* derselben enthält nicht, wie früher angegeben, 8, sondern $7 H_2O$. — (5) Jahresber. f. 1873, 658; vgl. P e c h m a n n, dies. Ber. S. 698.

zeigt die durch Entbromung dargestellte *Toluolsulfosäure* mit dem Metasulfitoluol (1). Sie blieb beim Eindampfen der Lösung als krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Die Salze waren alle leicht löslich. Das *Kaliumsalz* $C_7H_7 \cdot SO_3K + 2H_2O$ bildet dünne hygroskopische Blättchen, das *Baryumsalz* $(C_7H_7 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ kleine Warzen, das *Bleisalz* $(C_7H_7 \cdot SO_3)_2Pb + 2H_2O$ kurze, zu Warzen vereinigte Nadeln. Das *Chlorid* ist ein nicht krystallisirendes Oel, das *Amid* krystallisirt in ziemlich großen, bei 104° schmelzenden Blättern (2). Auch das *Baryumsalz* der aus der Bromtoluolsulfosäure dargestellten *Nitrobromtoluolsulfosäure* stimmte im Wassergehalt mit dem von Müller (3) beschriebenen, sowie das *Baryumsalz* der *Amidosäure*, welche durch Reduction der Nitrosäure in mikroskopischen schwer löslichen Nadeln erhalten wurde, mit dem amidoorthobrommetasulfotoluols. Baryum $(C_7H_5Br \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$ von Schäfer (4). Es ist daher am wahrscheinlichsten, daß die den Ausgangspunkt der Untersuchung bildende Säure (welche durch Erhitzen theils des Orthotoluidins mit rauchender Schwefelsäure, theils des ätherschwefels. Orthotoluidins auf 200° dargestellt und in beiden Fällen identisch befunden war) *Orthotoluidinmetasulfosäure* ist.

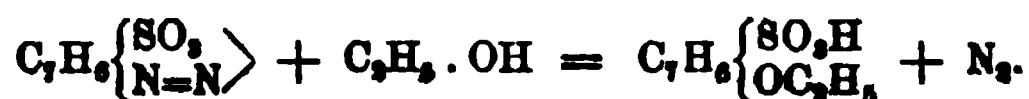
M. Hayduck (5) hat die *Orthoamidoparasulfotoluolsäure* ausführlich untersucht. Die Eigenschaften der Säure, welche nach dem von Weckwarth (6) angegebenen Verfahren dargestellt wurde, sowie die ihres *Baryumsalzes* fand Er übereinstimmend mit den Angaben von Bek (7) und Beilstein und Kuhlberg (7). 100 Th. Wasser lösen bei 11° 0.974 Th. der Säure; in heißem Wasser ist sie viel löslicher. Das *Bleisalz* $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Pb$ bildet gebliche Prismen, viel schwerer löslich als das Baryumsalz. Die Säure wird bei 200° von rauchen-

(1) Jahresber. f. 1873, 658; vgl. auch Pechmann, dieser Bericht S. 695. — (2) Müller (Jahresber. f. 1871, 669) fand den Schmelzpunkt des Amids bei 91 bis 92° . (Auch im Wassergehalt des Kaliumsalzes — nach Müller $C_7H_7SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ — findet sich eine Abweichung. S.) — (3) Jahresber. f. 1871, 676. — (4) Dieser Bericht S. 687. — (5) Ann. Chem. Pharm. 173, 204 und 174, 343; Deutsch ch. Ges. Ber. 1874, 552 u. 1858. — (6) Dieser Bericht S. 690. — (7) Jahresber. f. 1869, 401; hier als Metaderivat bezeichnet.

der Salzsäure und, abgesehen von theilweiser Verkohlung, auch von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, verhält sich also den Paramidotoluolsulfosäuren unähnlich (1). Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert sie viel Ammoniak und wenig Anilin, bei gemäßigtem Schmelzen mit Kali *Anthranilsäure*. Durch Schmelzen mit ameisens. Natron wird sie nicht verändert. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure giebt sie ein nach Chinon riechendes Destillat, aus dem jedoch nur sehr geringe Mengen mikroskopischer Täfelchen zu erhalten waren. Behandelt man die Säure mit Salzsäure und chlors. Kali, so geht sie in *Trichlororthotoluchinon* $C_7H_3Cl_3O_2$ über, welches grofse glänzende gelbliche, an der Luft sich dunkler färbende Tafeln von starkem Chinongeruch und 232° Schmelzpunkt darstellt. Dasselbe verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und giebt mit Natronlauge eine tiefbraune Lösung, aus der sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle absetzen. Durch Behandlung mit schwefliger Säure bei 120° geht es in das bei 197° schmelzende *Trichlortoluhydrochinon* über. Das von Southworth (2) aus Orthokresol erhaltene *Trichlortoluchinon* ist mit dem beschriebenen identisch. Zur Darstellung der *Diazoverbindung* $C_7H_5\left\{\begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix}\right\}$ übergießt man die Orthoamidoparasulfotoluolsäure mit einer Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis eine Probe sich mikroskopisch als reine Diazosäure erweist. Diese bildet ein aus gut ausgebildeten mikroskopischen monoklinen Prismen bestehendes weifses Pulver, das beim Schlagen explodirt, sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung löst, in Weingeist fast unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure zersetzt sich die Diazosäure unter Bildung von *Orthokresolsulfosäure* (3). Das *Baryumsalz* derselben $(C_7H_5.OH.SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ wurde in körnigen, aus mikrosko-

(1) Vgl. Pechmann, dieser Bericht S. 694. — (2) Jahresber. f. 1873, 502. — (3) Auf gleiche Art schon von Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. f. 1869, 451) erhalten.

pischen Prismen zusammengesetzten Massen erhalten. Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche *Kaliumsalz* $C_7H_5.OH.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus kochendem absolutem Alkohol als gelbliches krystallinisches Pulver, aus wasserhaltigem in kurzen büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Beim Schmelzen mit Kali geht die Orthokresolsulfosäure in *Salicylsäure* über. Bromwasserstoffsäure verwandelt die Diazosäure in der Wärme in *Orthobromparasulfotoluolsäure*. Dieselbe ist von der Orthobrommetasulfotoluolsäure von Hübner und Post (1) wesentlich verschieden. *Kaliumsalz* $C_7H_5.BrSO_3K$. Weiße warzenförmige Aggregate mikroskopischer Nadeln von großer Löslichkeit. *Baryumsalz* $(C_7H_5.BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$. Weiße unregelmäßige mikroskopische Tafeln, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. *Bleisalz* $(C_7H_5.BrSO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmige Massen ohne erkennbare Krystallform. In kaltem Wasser schwer löslich. Verliert über Schwefelsäure langsam einen Theil seines Krystallwassers. Das *Chlorid* schmilzt bei 54° . Das *Amid* scheidet sich aus heißem Wasser in mikroskopischen Prismen ab, die bei 151° schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösen. — Gegen absoluten Alkohol verhält sich die Diazoparasulfotoluolsäure eigenthümlich, es entsteht nicht Toluolsulfosäure, sondern *Aethylkresolsulfosäure* nach der Gleichung:



Das *Kaliumsalz* derselben $C_7H_5.OC_2H_5.SO_3K + H_2O$ bildet weiße perlmutterglänzende, zu dünnen Lamellen vereinigte Nadeln, welche sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösen und schon über Schwefelsäure wasserfrei werden. *Baryumsalz* $(C_7H_5.OC_2H_5.SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Sehr kleine, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln. *Bleisalz* $(C_7H_5.OC_2H_5.SO_3)_2Pb + 3H_2O$. Lange, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Verliert über Schwefelsäure kein

(1) Jahresber. f. 1878, 655.

Wasser, ebenso das Baryumsalz. Schmelzendes Kali führt die Aethylkresolsulfosäure nicht in Aethylsalicylsäure, sondern in *Salicylsäure* über. — Ganz dasselbe Verhalten zeigt die Diazosäure gegen *Methylalkohol*. Es bildet sich eine *Methylkresolsulfosäure*, deren *Baryumsalz* $(C_7H_5 \cdot OCH_3 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$ in kleinen Blättern krystallisirt. Weitere Versuche mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Phenol führten zu keinem klaren Resultat. — Beim Eintragen von Orthoamidoparasulfotoluolsäure in kalte rauchende Salpetersäure bildet sich eine *Nitrodiazosäure* $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot \left\{ \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N=N \end{smallmatrix} \right\}$. Sie scheidet sich beim Verdünnen mit eiskaltem Wasser als voluminöser weißer Niederschlag ab, der beim Erhitzen verpufft und durch Schlag explodirt. Kochender absoluter Alkohol ist selbst bei einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber ohne Einwirkung darauf. Kochendes Wasser führt sie in eine *Nitroorthokresolparasulfosäure* $C_7H_5 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot SO_3H$ über, welche beim Stehen im Vacuum zu einem zerfließlichen Krystallbrei erstarrt und zwei Baryumsalze liefert. 1. *Di-baryumsalz* $(C_7H_5NO_2 \cdot O \cdot SO_3)_2Ba_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ (1), vermittelt Barythydrat erhalten, bildet orangerothe, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, das Krystallwasser erst bei 110° verlierend. 2. *Monobaryumsalz* $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$ (2), entsteht beim Kochen mit kohlen. Baryum und stellt honiggelbe harte flache monokline Prismen dar, die sich in Wasser leichter als Salz 1. lösen und über Schwefelsäure nicht entwässert werden. Dieselbe Säure entsteht beim Erwärmen der Nitrodiazoverbindung mit gewöhnlicher Schwefelsäure. — Bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bildet sich *Nitroorthobromparasulfotoluolsäure* und dieselbe Säure entsteht auch beim Nitriren der oben besprochenen Bromsulfotoluolsäure. Sie hinterbleibt beim Verdunsten als feste, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, in Wasser und Weingeist

(1) In den Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 554 steht irrthümlich statt Ba_2 : Ba. — (2) Offenbar nicht $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot O \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$, wie durchweg geschrieben ist.

leicht lösliche Masse. Das *Baryumsalz* $(C_7H_5Br \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in atlasglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösen und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. Das *Chlorid* krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, das *Amid* $C_7H_5 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$ aus Alkohol in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwer in kochendem Alkohol lösen. Beide Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen. Durch Behandlung mit Schwefelammonium geht die Nitrosäure in *Amidoorthobromparasulfotoluolsäure* über, welche jedoch nur in amorphem und unreinem Zustande erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Natriumamalgam erhält man aus dieser eine *Amidoparasulfotoluolsäure*, welche von allen bekannten und namentlich von der zur ganzen Untersuchung angewandten Orthoamidoparasulfotoluolsäure verschieden und daher als *Metamidoparasulfotoluolsäure* zu bezeichnen ist. Dieselbe krystallisirt in scharf ausgeprägten, büschelförmig vereinigten mikroskopischen (aus sehr verdünnten Lösungen auch makroskopischen) Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist schwer lösen (1 Th. bei 16° in 715 Th. Wasser). Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches über Schwefelsäure langsam entweicht. Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* sind amorph. — Bei der Einwirkung von Brom auf Orthoamidoparasulfotoluolsäure entsteht nur eine Verbindung, die *Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure* $C_7H_4Br_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H + H_2O$. Sie bildet aus heißem Wasser krystallisirt lange haarfeine Nadeln, aus heißem Alkohol schießt sie in sternförmig gruppirten Nadeln an. In beiden Lösungsmitteln ist sie in der Kälte schwer, in der Siedehitze leicht löslich. Erst bei höherer Temperatur verliert die Säure ihr Krystallwasser, indem sie zu hygroskopischem Pulver zerfällt, noch höher erhitzt (150°) zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Das *Baryumsalz* $(C_7H_4Br_2NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 9 H_2O$, kugelförmig vereinigte Nadeln, löst sich in Wasser leicht und wird schon über Schwefelsäure wasserfrei. Durch salpetrige Säure wird *Dibromorthodiazoparasulfotoluolsäure* erhalten, ein weißer gelatinöser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Nieder-

schlag, welcher sich in Wasser und Weingeist fast nicht löst und durch kochenden absoluten Alkohol nicht angegriffen wird. Beim Kochen mit Wasser entsteht *Dibromorthokresolparasulfosäure*, welche beim Verdunsten als dunkler Syrup zurückbleibt. Das *Baryumsalz* derselben $(C_7H_4Br_2 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba + 8\frac{1}{2} H_2O$ und das *Kaliumsalz* $C_7H_4Br_2 \cdot OH \cdot SO_3K + H_2O$ krystallisiren in leicht löslichen Blättchen. Verdampft man die Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure, so hinterbleibt *Tribromparasulfotoluolsäure* als gelbliche zerfließliche feste Masse. Das *Baryumsalz* $(C_7H_4Br_3SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ bildet sehr schwer lösliche weiße Warzen, das *Kaliumsalz* $C_7H_4Br_3SO_3K$ blendend weiße Nadeln, die sich sehr leicht in heißem, viel weniger in kaltem Wasser lösen. Das *Chlorid* ist ein nicht krystallisirendes zähes Oel, das *Amid* ein röthliches unkrystallinisches, in kochendem Wasser kaum lösliches Pulver. — Eine *Nitrodiazoverbindung* der *Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure* wird beim Eintragen letzterer in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser als weißer Niederschlag erhalten. Erwärmt man diesen mit Bromwasserstoffsäure, so entwickelt sich Brom und gleichzeitig entsteht dieselbe *Tribromparasulfotoluolsäure*, welche oben beschrieben wurde.

Das *Toluylendiamin* wird nach J. Wiesinger (1) durch Nordhäuser Schwefelsäure leicht in eine *Monosulfosäure* (*Diamidosulfitoluo*) übergeführt. Dieselbe bildet kleine durchsichtige Prismen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Er beschreibt folgende Salze: *Natriumsalz* $C_6H_2(NH_2)_2CH_3 \cdot SO_3Na + 4 H_2O$. Große schiefe farblose, leicht lösliche Tafeln. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NH_2)_2CH_3 \cdot SO_3K + H_2O$. Lange farblose seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. *Calciumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 \cdot SO_3]_2Ca + 6\frac{1}{2} H_2O$. Sechs- oder achtseitige, schiefe, derbe oder sehr zarte, durchsichtige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. *Baryumsalz* $[C_6H_2(NH_2)_2CH_3 \cdot SO_3]_2Ba + 6\frac{1}{2} H_2O$. Schiefe (mo-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 464.

nokline?) farblose Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. *Strontiumsalz* $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3]_2\text{Sr} + 7\text{H}_2\text{O}$. Farblose durchsichtige schiefe derbe Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht löslich sind. *Magnesiumsalz* $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3]_2\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{O}$. Farblose derbe schiefwinklige, in Wasser leicht lösliche Tafeln. *Mangansalz* $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3]_2\text{Mn} + 3\text{H}_2\text{O}$. Hellrothe schiefe verwitternde, in Wasser leicht lösliche Prismen. Das *Kupfersalz* bildet dunkle Nadeln in der Form der Wetzsteine.

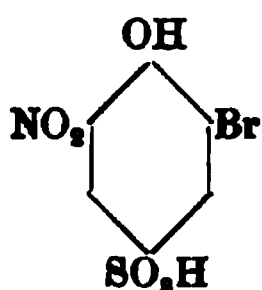
Die früher (1) bereits als ziemlich sicher hingestellte Identität der direct aus den Amidophenolen und der aus den entsprechenden Nitrophenolsulfosäuren durch Reduction dargestellten *Amidophenolsulfosäure* ist nach einer weiteren Mittheilung von J. Post und F. Brackebusch (2) noch keineswegs als erwiesen anzusehen. Vergleichende Löslichkeitsbestimmungen (3) führten zu keinem entscheidenden Resultat und auch der Versuch, die Frage durch Vergleichung der Brom- oder Jodsubstitutionsproducte zu lösen, hatte bisher keinen Erfolg. Bezüglich der Darstellung der *Nitrophenolsulfosäure* aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol bemerken Post und Brackebusch berichtend, daß man das Gemisch von Schwefelsäure und Nitrophenol ohne Nachtheil einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erhitzen und so die Umwandlung zu einer vollständigen machen könne, wenn man völlig trockenes Nitrophenol anwende. Die frühere (in den vorigen Jahresbericht nicht übergegangene) Angabe von Post, wonach die in Rede stehende Nitrophenolsulfosäure sogleich nach ihrer Freimachung aus dem Barytsalz krystallisire, ist dahin zu berichtigen, daß, was damals für die freie Säure gehalten wurde, das saure Barytsalz derselben war. Die Säure selbst ist, übereinstimmend mit den Angaben Körner's (4), sehr löslich und krystallisirt erst nach

(1) Jahresber. f. 1878, 666. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 168. —

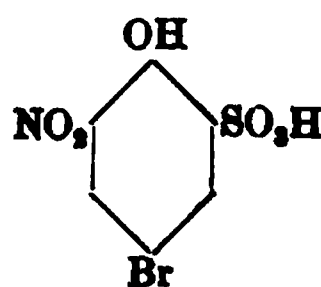
(3) Wir verzichten auf die Wiedergabe ihrer Ergebnisse, da „die während des langsamen Verdunstens über Schwefelsäure sich vollziehende Zersetzung eine genaue Bestimmung verwehrte.“ — (4) Jahresber. f. 1872, 604.

längerem Stehen über Schwefelsäure in schönen wohlausgebildeten farblosen Säulen. — Für die Darstellung der Amidosulfo-phenole ist die Isolirung der Amidophenole nicht nöthig, man kann direct das bei der Reduction der Nitrophenole erhaltene und durch überschüssige rohe Salzsäure ausgefällte Zinndoppelsalz verwenden, vortheilhaft jedoch nur in Quantitäten von etwa 10 g auf einmal. — In dem Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf bei 45° schmelzendes Nitrophenol konnten Post und Brackebusch neben der bekannten, von Kekulé (1) dargestellten Nitrophenolsulfosäure eine zweite, isomere, *nicht* auffinden. H. E. Armstrong und J. D. Brown (2) sind dagegen der Ansicht, daß bei dieser Reaction, wie bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf flüchtiges Nitrophenol, zwei isomere Sulfosäuren entstehen. Sie schliessen dies daraus, daß das *Dikaliumsalz* der aus roher Nitrophenolsulfosäure dargestellten *Bromnitrophenolsulfosäure* aus einem Gemenge zweier Salze, eines (in überwiegender Menge vorhandenen) gelben und eines rothen, besteht, welche bei der Behandlung mit Brom *dasselbe*, bei 117° schmelzende Dibromnitrophenol, bei der Behandlung mit Salpetersäure dagegen *verschiedene* Dinitrobromphenole liefern (3).

(1) Jahresber. f. 1867, 637. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 923. — (3) Dieser Schluss beruht auf der Annahme, daß bei der Einwirkung des Broms und der Salpetersäure auf die beiden Kalisalze, deren Säuren Sie durch die Formeln



Bromnitrophenolparasulfosäure
(Hauptproduct)



Bromnitrophenolmetasulfosäure

darstellen, Br resp. NO₂ an die Stelle von SO₃H eintreten, einer Annahme, welche Armstrong einige Zeilen weiter (S. 925) für die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolparasulfosäure nicht gelten lassen will. Denselben Einwand macht auch Post (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1825).

H. E. Armstrong und J. D. Brown (1) fanden, daß die durch Jodiren der Nitrophenolsulfosäure aus flüchtigem Nitrophenol entstehende *Jodnitrophenolsulfosäure* (2) bei der Behandlung ihres Kalisalzes mit Brom in eine *Bromnitrophenolsulfosäure* übergeht, welche mit der direct aus Nitrophenolsulfosäure durch Einwirkung von Brom dargestellten (3) identisch ist.

J. Post (4) hat das Nitrosulfiphenol (5) aus Nitrophenol (Schmelzp. 114°) durch Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Vermeidung jeder Erwärmung in ein *Dinitrosulfiphenol* übergeführt, dessen *Ammonsalz* sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen läßt. Auch aus dem isomeren Nitrosulfiphenol (aus flüchtigem Nitrophenol) wird auf gleiche Art ein schwer lösliches Ammonsalz erhalten, das wahrscheinlich ebenfalls einem Dinitrosulfiphenol angehört. Auch aus Disulfiphenol scheint durch Nitriren nur ein Dinitromonosulfiphenol zu entstehen. — *Metasulfiphenol* ist viel schwieriger zu nitriren als die Paraverbindung; man muß jede Erwärmung vermeiden und die Vollziehung des Processes der Zeit überlassen.

J. G. Kramers (6) theilte eine Untersuchung über die *Monosulfosäuren des Metachlorphenols* von Faust (7) mit. Trägt man das Chlorphenol allmählich in kleinen Mengen in ein sorgfältig abgekühltes Gemisch von 1 Th. rauchender mit 1 bis 2 Th. englischer Schwefelsäure ein, so erhält man eine rothbraune oder grüne ölige Flüssigkeit, aus welcher sich erst nach mehreren Stunden feste Massen absetzen („flüssiges Rohproduct“). Bei Anwendung unverdünnter rauchender Schwefelsäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 928. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 540. — (3) Mit welcher? vgl. den vorhergehenden Artikel. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1323. — (5) Bezüglich der Nomenklatur vgl. Jahresber. f. 1873, 656, Anm. (2). — (6) Ann. Chem. 173, 331. — (7) Jahresber. f. 1872, 392; Kramers stellte dasselbe aus Phenol dar und erhielt es (etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Phenols) als farbloses, bei 175 bis 176° siedendes Oel (Quecksilberfaden ganz im Dampf, 760 mm Druck), welches bei -12° erstarrte und bei $+7^{\circ}$ wieder schmolz. In angesäuerter alkoholischer Lösung wird es von Natriumamalgam nicht angegriffen.

oder Vernachlässigung der Abkühlung erstarrt das Ganze, sobald es kalt geworden, zu einer festen Masse, die aus kleinen Krystallen besteht („festes Rohproduct“). Das flüssige Rohproduct enthält neben γ -Chlorphenolsulfosäure etwas δ -Säure, das feste kaum eine Spur von dieser. Im ersten Fall trennt man die Säuren vermittelt der Dicalciumsalze, von denen das δ -Salz bedeutend schwerer löslich ist und sich zuerst ausscheidet. — *γ -Chlorphenolsulfosäure.* Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff isolirte und auf dem Wasserbade concentrirte Säure krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen von der Formel $C_6H_3Cl \cdot OH \cdot SO_3H + H_2O$ unter dem Exsiccator in kleinen farblosen Würfeln. Sie zerfließt an der Luft. Ueber 80° zersetzt sie sich unter Bräunung und theilweiser Schmelzung, den Geruch des Chlorphenols verbreitend. Sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht oder wenig in Benzol, Ligroin oder Chloroform. Mit *Eisenchlorid* färbt sich die Lösung prachtvoll violett. *Silbernitrat* wird in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reducirt. Die verschiedenen sauren und neutralen Salze wurden meistens aus den „Rohproducten“ nach naheliegenden Methoden dargestellt. *Monokaliumsalz* $C_6H_3Cl \cdot OH \cdot SO_3K + \frac{1}{2} H_2O$. Große farblose glänzende (trikline?) Prismen, die ihr Wasser erst bei 120° verlieren und sich bei 180° noch nicht zersetzen. Löst sich in 7.11 Th. Wasser von 9° , etwas schwerer in Alkohol. *Dikaliumsalz* $C_6H_3Cl \cdot OK \cdot SO_3K + 3\frac{1}{2} H_2O$. Krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in sehr löslichen, an der Luft zerfließenden verwachsenen Blättern. *Mononatriumsalz* $C_6H_3Cl \cdot OH \cdot SO_3Na + H_2O$. Gelblichweiße, in Alkohol und in Wasser äußerst lösliche Masse. *Dinatriumsalz* $C_6H_3Cl \cdot ONa \cdot SO_3Na + 3 H_2O$. Scheidet sich aus der syrupdicken wässerigen Lösung in undeutlichen weißen Krystallen aus. In Alkohol ist es fast unlöslich. *Monocalciumsalz* $(C_6H_3Cl \cdot OH \cdot SO_3)_2Ca + H_2O$. Kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. *Dicalciumsalz* $C_6H_3Cl \cdot \overset{O}{SO_3}Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$. Weiße traubige, bald verwitternde Krystallmasse. Löst sich in 2.64 Th. Wasser von 12° . In Alkohol ist es fast unlöslich.

Kohlensäure fällt aus der wässerigen Lösung Calciumcarbonat. Das *Monobaryumsalz* $(C_6H_3Cl.OH.SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, vermittelst Baryumcarbonats dargestellt, bildet kleine weisse, zu körnigen Aggregaten vereinigte Krystalle, die sich in Alkohol lösen. Das *Monobleisalz* $(C_6H_3.Cl.OH.SO_3)_2Pb + 4H_2O$, durch Bleicarbonat erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen harten rhombischen Krystallen, die sich in Wasser sowie in Alkohol gut lösen. Das *Dibleisalz* $C_6H_3Cl.\overset{O}{SO_3}Pb + H_2O$ wird durch Zusatz von Bleiessig zur Lösung des vorigen und Concentriren als weisses Pulver erhalten, das sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter, in Alkohol nicht löst. Ausserdem existiren noch basischere Salze. *Monokupfersalz* $(C_6H_3Cl.OH.SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Blaugrüne rhombische Prismen, an der Luft verwitternd, über 120° sich zersetzend. Die Lösung wird durch Natronlauge auch beim Kochen nicht gefällt; auf Zusatz von Zuckerlösung scheidet sich Kupferoxydul aus. — Die *δ-Chlorphenolsulfosäure* wurde nicht in freiem Zustande dargestellt. Das *Monokaliumsalz* $C_6H_3Cl.OH.SO_3K$, aus dem Dicalciumsalz erhalten, bildet kleine Blättchen. Das *Dicalciumsalz* $C_6H_3Cl.\overset{O}{SO_3}Ca + 2H_2O$ krystallisirt in gelblichen spitzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern und auch bei 250° noch nicht zersetzen. 1 Th. wasserfreies Salz bedarf zur Lösung 44.58 Th. Wasser von 11° . In Alkohol ist es unlöslich.

Petersen und Baehr-Predari (1) hatten die Monosulfosäuren des festen Chlorphenols durch Behandlung mit Salpetersäure in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt, ohne jedoch die Bildung einer intermediären *Nitrochlorphenolsulfosäure* constatiren zu können. Dief's ist nun H. E. Armstrong und Prevost (2) für die beiden Sulfosäuren aus festem und flüssigem Chlorphenol gelungen (3). Das aus dem von

(1) Jahresber. f. 1870, 785. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 404. —

(3) Die Darstellung der Sulfosäuren geschah durch Behandeln von rohem

Petersen zuerst dargestellten chlorphenolsulfos. Kali (welchem von beiden?) entstehende *chlornitrophenolsulfos. Kali* $C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot OH \cdot SO_3K$ bildet gelbe schwer lösliche Nadeln, das *Dikaliumsalz* $C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot OK \cdot SO_3K$ leicht lösliche lange, prachtvoll rothe Nadeln. Durch Salpetersäure wird es in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt. Das aus dem *flüssigen* Chlorphenol entstehende *chlornitrophenolsulfos. Kali* bildet ebenfalls schwerlösliche gelbe Nadeln, das *Dikaliumsalz* kleine orangerothe vierseitige Krystalle. Von Salpetersäure wird es in das bei 111° schmelzende Dinitrochlorphenol, durch Chlor in das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol verwandelt. — Auch aus rohem Bromphenol wurden zwei isomere Bromnitrophenolsulfosäuren gewonnen.

J. Post und F. Brackebusch (1) haben Jod- und Bromderivate der Nitrophenolsulfosäure aus dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol dargestellt. 1. *Jodnitrosulfophenol* wurde durch successives Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Nitrosulfophenol bereitet. Als Nebenproduct entsteht dabei *Nitrodijodphenol* (2), welches mit dem Quecksilberjodid eine Art von Verbindung einzugehen scheint, die nur durch wiederholte Behandlung mit Alkalilauge getrennt werden kann. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Filtriren mit Wasser verdünnt, wodurch die erwähnte Verbindung des Nitrodijodphenols ausfällt, der Alkohol abdestillirt und Ammoniak hinzugefügt: das schwerlösliche *Ammoniumsalz* des Jodnitrosulfophenols scheidet sich dann sogleich in schönen gelben Nadeln aus. Aus demselben wurden durch Kochen mit den betreffenden Carbonaten dargestellt: das *Calciumsalz* $C_6H_2 \cdot J \cdot NO_2 \cdot O \cdot Ca \cdot SO_3 + 3H_2O$, derbe gelbe Nadeln, und das *Baryumsalz*, beide von mittlerer Löslichkeit in Wasser. Das *Bleisalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. 2. *Brom-*

Chlorphenol mit unzureichenden Mengen Schwefelsäure, wobei zuerst das flüssige Chlorphenol angegriffen wurde, die vollständige Trennung durch fractionirte Krystallisation der Kalisalze. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 167. — (2) Dieser Bericht S. 468.

nitrosulfophenol wurde ebenso, jedoch ohne Quecksilberoxyd dargestellt. Auch hier bildet sich ein *Dibromnitrophenol* (1), welches sich durch Wasser nicht gleich abscheiden läßt. Das aus dem sehr schwer löslichen *Ammoniumsalz* dargestellte *Calciumsalz* $C_6H_2 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot O \cdot Ca \cdot SO_3 + 3H_2O$ bildet derbe prismenartige citrongelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit.

J. Annaheim (2) hat Seine (3) Untersuchung über das *Oxysulfobenzid* ausführlich mitgeteilt. Bezüglich der Details der Darstellung und Eigenschaften (4) der zahlreichen Derivate auf die Abhandlung verweisend, entnehmen Wir derselben zur Ergänzung des früher Berichteten nur das Nachstehende. Während beim Erhitzen von Oxysulfobenzid mit *rauchender* Schwefelsäure auf 180 bis 190° Phenoltrisulfosäure (5) und Phenoldisulfosäure entsteht, erhält man mittelst *englischer* Schwefelsäure Phenoldi- und monosulfosäure, und zwar *Paraphenolsulfosäure* $[(C_6H_4 \cdot OH)SO_2 + H_2SO_4 = 2 C_6H_4(OH)SO_3H]$; die OH-Gruppen befinden sich daher wahrscheinlich in Parastellung gegen die verbindende SO_2 -Gruppe. Ebenso liefert das *Methyloxysulfobenzid* [Sulfanisolid (6)] beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf 160 bis 180° *Anisolmono-* und *disulfosäure*. Das (noch nicht beschriebene) *anisolsulfos. Calcium* $(C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot SO_3)_2Ca + 4H_2O$ bildet lange weisse glänzende Krystallnadeln, die ihr Wasser schon weit unter 100° verlieren und im Vacuum über

(1) Dieser Bericht S. 468. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1878, 28. — (3) Jahresber. f. 1878, 671. — (4) Von denselben mögen hier die Schmelzpunkte Platz finden :

Tetrachloroxysulfobenzid 288 bis 289°; Methyloxysulfobenzid 180°;
Tetrabromoxysulfobenzid 278 bis 279°; Aethyloxysulfobenzid 159°;
Tetrajodoxysulfobenzid 260 bis 270°; Amyloxysulfobenzid 98°;
Dibrommethyloxysulfobenzid 166°; Dinitromethyloxysulfobenzid 214 bis 215°;
Dibromäthyloxysulfobenzid 188°; Dinitroäthyloxysulfobenzid 192°;
Dibromamyloxysulfobenzid 100°; Dinitroamyloxysulfobenzid 150 bis 151°.

Die Amidoderivate wurden nicht im freien Zustande untersucht. — (5) Eine *Phenoltetrasulfosäure* scheint sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure (4 Th.) auf Phenol (1 Th.) bei 190 bis 200° zu bilden. — (6) Nach dem Verfahren von Cahours (Jahresber. f. 1849, 208) konnte Annaheim kein Oxysulfanisolid erhalten.

Schwefelsäure in ein weißes Pulver zerfallen. Das *anisoldisulfos. Baryum* $C_6H_5 \cdot OCH_3(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ wurde in farblosen durchsichtigen klinorhombischen Krystallen erhalten. *Dinitroamyloxysulfobenzid* wird von Jodphosphor und Wasser merkwürdiger Weise nicht reducirt und eben so wenig von Zinn und Salzsäure (1). Annahem bezweifelt die Richtigkeit der von Glutz für das jodwasserstoffs. Amidooxysulfobenzid aufgestellten Formel $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H \\ C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot OH \end{matrix} \right\} SO_3, 2 HJ$.

C. Böttinger (2) hat die schon von Roeters van Lennep (3) erhaltene *Sulfometabrombenzoësaure* einigen Reactionen unterworfen. Sie entsteht beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in mit etwas rauchender Schwefelsäure befeuchtete Brombenzoësaure und mehrtägigem Erhitzen des verflüssigten Productes auf ca. 180° , jedoch immer nur zu einem gewissen Theil. Durch Behandeln der Säure mit Natriumamalgam entsteht eine *Sulfobenzoësaure* (4), durch Schmelzen mit Kalihydrat eine *Dioxybenzoësaure*, durch Schmelzen mit ameisens. Natron sehr geringe Mengen von *Trimesinsäure*. — Parabrombenzoësaure geht schon bei eintägigem Erwärmen der durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid erhaltenen Flüssigkeit auf 160° vollständig in *Sulfoparabrombenzoësaure* über. Das aus letzterer dargestellte *Baryumsalz* erwies sich als ein Gemenge eines in Wasser ungemein leicht und eines darin sehr schwer löslichen Salzes. Das erstere ist identisch mit dem von Weifs (5) erhaltenen, das letztere (6), an Menge überwiegend, liefert eine noch unbekannte Säure (7). Es bildet durchsichtige groÙe harte

(1) Die Angabe in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1809 u. 1810 ist danach zu berichtigen. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1778. — (3) Jahresber. f. 1871, 687. — (4) Um dieselbe mit Parasulfobenzoësaure zu vergleichen, behandelte Böttinger Paratoluolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure, erhielt aber hierbei nur Nitrokörper. — (5) Jahresber. f. 1878, 658 (β -Parabromsulfibenzoësaure). — (6) Dieses ist offenbar gemeint, nicht, wie im Original steht, das „lösliche“. — (7) Theoretisch müÙte dieselbe mit der α -Parabromsulfibenzoësaure von Hässelbarth (Jahresber. f. 1873, 656) identisch sein; der Wassergehalt der Baryumsalze stimmt jedoch nicht überein. S.

Aggregate und enthält 3 Mol. Wasser, deren letzter Antheil erst bei 220° entweicht. Das saure Baryumsalz ist ebenfalls schwer löslich; es bildet Nadeln und enthält 2 Mol. Wasser. Das Kupfersalz krystallisirt in breiten blauen, ungemein leicht löslichen Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Die freie Säure wird nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zur geeigneten Concentration in langen dicken durchsichtigen Prismen erhalten.

W. Rudnew (1) hat Seine Untersuchung über *isomere Sulfozimmtsäuren* (2) ausführlicher mitgetheilt. Die zur Darstellung derselben verwendete Zimmtsäure war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther (Siedepunkt 105 bis 130°) gereinigt. Auf 1 Th. Zimmtsäure genügen 3.5 Th. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Gehalt an Anhydrid oder 5 bis 6 Th. von 10 Proc. Die Zimmtsäure trägt man in kleinen Portionen, jedesmal die völlige Lösung abwartend, in die Schwefelsäure ein, welche sich dabei auf 30 bis 40° erwärmt. Nach dem Verdünnen setzt man so lange kohlenst. Baryt hinzu, bis alle freie Schwefelsäure entfernt ist (3), theilt das Filtrat in zwei Hälften, neutralisirt die eine mit Aetzbaryt und fügt die andere hinzu. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt das saure Barytsalz der Parasäure fast vollständig aus und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten. Aus der Mutterlauge krystallisirt das Salz der Metasäure in Warzen; dasselbe wird durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser von anhängendem Parasalz gereinigt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Aus den Barytsalzen erhält man die Säuren, indem man ihre Lösung mit Schwefelsäure nahezu ausfällt, das Filtrat eindampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, welcher das noch vorhandene Barytsalz ungelöst läßt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser vermischt (zur Vermeidung der Aetherificirung), auf dem

(1) Ann. Chem. 173, 8 — (2) Jahresber. f. 1872, 609. — (3) Nicht mehr, weil die Barytsalze der Parasulfozimmtsäure sehr schwer löslich sind.

Wasserbade concentrirt und über Schwefelsäure gestellt. — *Para-sulfozimmsäure* $C_6H_4(SO_3H)CH=CH.COOH + 5H_2O$. Große durchsichtige farblose monokline Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern, über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser, das letzte erst über 100° verlieren. Die entwässerte Säure ist sehr hygroskopisch. Die krystallisirte schmilzt bei 100° in ihrem Krystallwasser. Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht vollkommen (? S.) in Aether. Die concentrirte wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag des sauren Barytsalzes. Leitet man in die kalte alkoholische Lösung Salzsäuregas, so entsteht der *saure Aether*, welcher in farblosen Nadeln krystallisirt; beim Erhitzen der mit HCl gesättigten Lösung entsteht der in Wasser lösliche *neutrale Aether*. *Neutrales Barytsalz* $C_9H_6BaSO_5 + H_2O$; scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in krystallinischen Rinden aus. Luftbeständig, selbst in kochendem Wasser wenig löslich (1000 Th. lösen bei 18° 3.95 Th. wasserfreies Salz). Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. *Saures Barytsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 3H_2O$; lange farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (1000 Th. lösen bei 20° 1.2 Th. wasserfreies Salz), leichter in heißem, fast unlöslich in Alkohol. Luftbeständig, verliert über Schwefelsäure kein Wasser. *Neutrales Kalksalz* $C_9H_6SO_5Ca + \frac{1}{4}H_2O$; in kaltem und kochendem Wasser sehr wenig löslich und daher erst beim Abdampfen der Lösung krystallisirend. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Alkohol zur wässerigen Lösung scheidet sich das *saure Kalksalz* in Nadeln aus. *Neutrales Kalisalz* $C_9H_6SO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$; farblose luftbeständige Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung scheidet Salzsäure das *saure Kalisalz* in Nadeln ab. *Saures Kupfersalz* $(C_9H_7SO_5)_2Cu + 6H_2O$; krystallisirt aus der mit Kupferoxyd gesättigten Lösung der Säure in langen, schwach grün gefärbten Prismen, die sich in heißem Wasser leicht lösen. *Neutrales Silbersalz* wird durch Sättigen der heißen wässerigen Säurelösung mit Silbercarbonat in schönen großen Prismen erhalten. Das *Bleisalz* ist in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln

mit Krystallwasser. Durch Schmelzen der Parasulfozimmtsäure mit Kalihydrat wurde *Paraoxybenzoësäure*, durch Oxydation mit Chromsäure *Parasulfobenzoësäure* (1) erhalten; neu beschrieben ist das *neutrale parasulfobenzoës. Baryum* $C_7H_4SO_5Ba + 2H_2O$ als kleine, in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Prismen. — Die *Metasulfozimmtsäure* $C_9H_8SO_6 + 3H_2O$ bildet kleine prismatische, warzenförmig vereinigte Krystalle, die im Exsiccator sehr leicht verwittern. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beginnt schon bei 80° sich unter Schwärzung zu zersetzen. *Neutrales Barytsalz* $C_9H_8SO_5Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ verliert selbst bei 180° nur 1 Mol. Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Das *saure Barytsalz* $(C_9H_7SO_5)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt in Warzen. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. In kaltem Wasser sehr schwer löslich (1000 Th. lösen bei 20° 4.54 Th. trockenes Salz), in kochendem ziemlich leicht. Das *neutrale Kalksalz* $C_9H_8SO_5Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem noch leichter löslich und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen Krystallen aus. Bei 180° entweicht nur $\frac{1}{3}$ des Krystallwassers. Das *Silbersalz* $C_9H_8SO_5Ag_2$ ist schwer löslich, obwohl weit löslicher als das Parasalz. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich stets amorph ab. Beim Erhitzen sowie am Lichte zersetzt es sich. Das *Kalisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Metasulfozimmtsäure liefert beim Schmelzen mit Kali *Oxybenzoësäure*. Die Oxydation mit Chromsäure führte zu keinem befriedigenden Resultat.

S. Lupton (2) beschrieb eine eigenthümliche Veränderung einer mehrere Jahre aufbewahrten Lösung von käuflicher *Indigoschwefelsäure*. Dieselbe war chromgrün geworden und hatte einen purpurfarbenen Niederschlag abgesetzt. Letzterer löste sich in Wasser mit blauer Farbe und wurde durch schweflige Säure nicht verändert. Die chromgrüne Lösung, welche den

(1) Vgl. Remsen, Jahresber. f. 1871, 686. — (2) Chem. News **30**, 215.

violetten Theil des Spectrums stark verkürzte, gab mit Chlorbaryum einen schmutzigweißen Niederschlag und wurde durch Bromwasser und Kaliumdichromat sofort, durch verdünnte Salpetersäure nur beim Kochen entfärbt. Schweflige Säure verwandelte die Farbe der Lösung augenblicklich in indigoblau. Beim Verdampfen hinterließ die grüne Flüssigkeit einen grünen amorphen, in Wasser sowie in Alkohol leicht löslichen Rückstand (Berzelius' Viridinschwefelsäure?). Lupton beobachtete eine ähnliche Grünfärbung unter Abscheidung eines purpurnen Niederschlages, als Er zu einer mit Wasserstoffsuperoxyd vermischten verdünnten Lösung von Indigoschwefelsäure einige Tropfen einer verdünnten Kaliumdichromatlösung hinzusetzte.

E. Schmidt und B. Schaal (1) theilten die ersten Resultate einer begonnenen Untersuchung über die *Sulfosäuren des Naphtylamins* mit. Läßt man auf Naphtylamin unter vorsichtigem Erwärmen rauchende Schwefelsäure einwirken, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser einen in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. In kaltem Wasser ist die Säure nur schwer löslich, etwas leichter in heißem. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern verkohlt erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure. Kalihydrat, selbst kochendes, läßt sie unverändert, oxydirende Agentien zerstören sie mit Leichtigkeit, ohne jedoch eine chinonartige Verbindung zu erzeugen (2). Sie selbst sowie ihre Salze zeigen selbst in den verdünntesten Lösungen eine lebhafte Fluorescenz. Die Salze krystallisiren gut. Das dem klinorhombischen System angehörende *Barytsalz* und *Kalksalz*, sowie das in Nadeln oder Blättern krystallisirende *Bleisalz* entsprechen der Formel $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3H]_2Me + 8H_2O$, während das *Kalisalz* und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1867. — (2) Sie unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der analogen Sulfanilsäure.

Silbersalz ein Mol. Krystallwasser enthalten. Nach allen diesen Eigenschaften ist die beschriebene Naphtylaminsulfosäure identisch mit Piria's *Naphtionsäure* (1). In ihren Mutterlaugen findet sich eine isomere, durch grössere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit der Salze charakterisirte Säure. Eine dritte isomere Säure wird durch Reduction der *Nitronaphtalinschwefelsäure* (2) von Laurent erhalten; sie bildet feine Nadeln von der Formel $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$. Auch ihre Salze haben einen andern Wassergehalt, als die obigen.

Mit Bezugnahme auf die von Behr und van Dorp (3) mitgetheilte Synthese von *Anthrachinon* aus β -Benzoylbenzoëssäure machte C. Liebermann (4) auf eine von Ihm aufgefundene noch einfachere Modification dieser Synthese aufmerksam. Erhitzt man β -Benzoylbenzoëssäure einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure, bis Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist sie in *Anthrachinonsulfosäure* verwandelt. Die Reaction verläuft nach den Gleichungen :



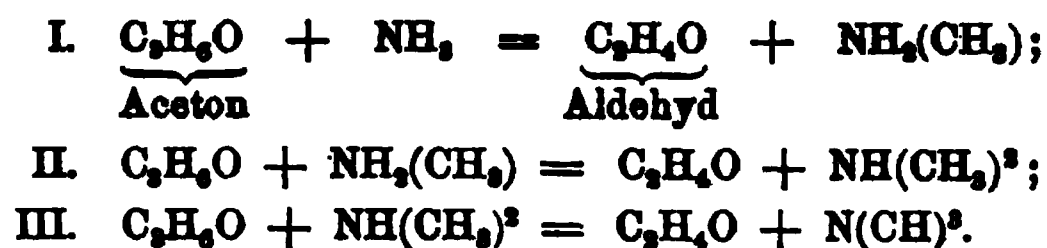
Das aus dieser Säure dargestellte Alizarin zeigte die bekannten Eigenschaften.

Amine der Fettreihe.

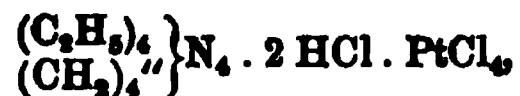
Von C. Vincent (5) liegt eine ausführlichere Untersuchung über das Vorkommen von *Mono-, Di- und Trimethylamin im rohen Holzgeist* vor (6). Im Anschluß daran werden erprobte Methoden zur zweckmäßigen Gewinnung dieser

(1) Jahresber. f. 1850, 500. — (2) Diese ist ein leicht löslicher, zu einer dichten Krystallmasse erstarrender Körper, dessen *Kalk-, Baryt- und Silbersalz* in Warzen mit 1 Mol. H_2O und dessen *Bleisalz* in Blättchen mit 2 H_2O krystallisirt. — (3) Dieser Bericht S. 541. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 805. — (5) Ann. chim. phys. [5] 11, 444. — (6) Jahresber. f. 1878, 686.

Basen aus rohem Methylalkohol mitgeteilt; ihre Entstehung erklärt Vincent im Sinne der folgenden Gleichungen :



Julie Lermontoff (1) hat das Verhalten des *Methylenjodids gegen Aethylamin* und *Triäthylamin* untersucht. Reines Aethylamin in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt liefert neben jodwasserstoffs. Aethylamin das Salz einer anderen schwer flüchtigen Base. Die freie Base stellt eine ölarartige Substanz dar, die sich mit der größten Leichtigkeit in allen Säuren löst, damit aber keine krystallisirbaren Salze liefert. Die Analyse des ebenfalls vollkommen amorphen, in Wasser schwer löslichen Platinsalzes führte zu der Formel :



nach welcher es zu dem von Butlerow entdeckten Hexamethylenamin (2) in sehr naher theoretischer Beziehung stehen würde. Die Eigenschaften der Lermontoff'schen Verbindung sind aber denen des Hexamethylenamins nicht ähnlich. Behandelt man Triäthylamin mit Jodmethylen auf gleiche Weise wie Aethylamin, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung reichlich Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in schönen farblosen, quadratischen Tafeln, mit allen Eigenschaften eines quartären Jodids begabt, erhalten werden. Zwei Jodbestimmungen zeigten, daß diese Krystalle nichts anderes als eine Verbindung von 1 Mol. Methylenjodid mit 1 Mol. Triäthylamin sind :



in der Auffassung eines Jodids einer jodhaltigen Base; einer Ansicht, die ihre Stütze darin findet, daß die Verbindung, in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1252. — (2) Jahresber. f. 1860, 428.

wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt, nur ein Jodatom mit Chlor vertauscht. Diese chlorhaltige Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in prachtvollen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz. Eine jodfreie Base läßt sich daraus auch mit Silberoxyd nicht erhalten.

Eine von N. Sokoloff und P. Latschinoff (1) veröffentlichte Notiz über die Zersetzbarkeit des freien *Diacetonamins* brachte Entgegnungen auf die Ihnen von W. Heintz (2) bezüglich einer früheren Abhandlung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton (3) gemachten Einwände.

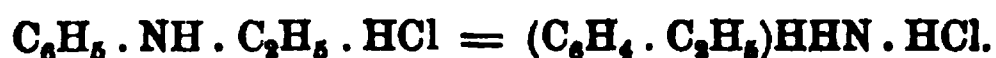
Aromatische Amine.

Von Watson Smith (4) liegt eine speciellere Untersuchung vor über die relativen Mengenverhältnisse, in denen Anilin und dessen Homologe in Steinkohlentheerölsorten verschiedenen Ursprungs vorkommen.

A. W. Hofmann (5) hat Seine Arbeiten über die *Synthese aromatischer Monamine* durch Atomwanderung im Molekül fortgesetzt (6) und in dieser Richtung zunächst das Verhalten der Aethyl- und der Amylgruppe beobachtet. Salzs. Aethylanilin (aus der Base mit trockenem Salzsäuregas als weiße Krystallmasse gewonnen) einer Temperatur von 300 bis 330° unterworfen, verwandelt sich zuerst in einen braunen Syrup, welcher, nachdem die Einwirkung 12 bis 18 Stunden angedauert hat, wieder in Krystalle, eingebettet in einem braunen Harz, übergeht. Durch Behandlung mit Wasser scheidet man letzteres ab und fällt aus dem Filtrat die Base mit Alkali. Der entstandene flüssige Körper erwies sich durch die Analyse so wie

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1776. — (2) Daselbst 1874, 1518. — (3) Daselbst 1874, 1384. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 853. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 526; Berl. Acad. Ber. 1874, 328; Monit. scientif. [3] 4, 575. — (6) Jahresber. f. 1872, 628.

in allen seinen Eigenschaften als *Phenäthylamin* (1); die secundäre Base Aethylanilin war zu einer primären geworden nach der Gleichung :



Als Nebenproduct bilden sich kleine Mengen einer Base mit zweifach-äthylirtem Phenylkern, welche dem Phenäthylamin beigemischt den Siedepunkt des letzteren beträchtlich erhöhen können. Das Phenäthylamin giebt mit Jodmethyl behandelt ein schön krystallisirendes quartäres Jodid :



Amylanilin wurde ähnlich dem Aethylanilin aus Anilinchlorhydrat und Amylalkohol erhalten, und die mit trockener Salzsäure behandelte, bei 258° siedende Base auf 300 bis 340° während 12 Stunden erhitzt. Die darauf folgende Isolirung der freien Base geschah wie oben beim Phenäthylamin bereits angegeben. Das chemische Verhalten derselben, sowie die analytischen Resultate bewiesen die Entstehung der primären Base :



Phenamylamin ist eine Flüssigkeit, welche ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und Platinsalz giebt; das Sulfat ist krystallinisch und schwer löslich. Mit Jodmethyl erhält man ein leicht krystallisirendes quartäres Jodid. — Eine zweite Phenylgruppe wird unter den bei dieser Untersuchung in Frage kommenden Bedingungen von der Phenylgruppe nicht mehr aufgenommen; salzs. Diphenylamin auf 360° erhitzt bleibt hierbei unverändert und liefert kein Xenylamin. Nicht minder erfolglos waren Versuche, Methylverschiebungen in nicht aromatischen Ammoniumsalzen zu bewerkstelligen. Tetramethylammoniumjodid zeigt sich hohen Temperaturen gegenüber völlig stabil.

(1) Jahresber. f. 1869, 414 u. 688.

H. Salkowski (1) hat Seine Untersuchungen über die NH_2 -Derivate des Benzols (Dinitrosalicylsäure, Anthranilsäure, die Dinitrosalicylsäure-Methyl- und -Aethyläther, ferner über die Nitroanissäure und Nitroparamidobenzoësäure, Pikrinsäureäther, Trinitroanilin u. s. w.) ausführlicher mitgetheilt. Auf die Details dieser Untersuchungen, deren wesentlichste Resultate Salkowski schon früher in einer Reihe von Mittheilungen (2) zur Kenntniß brachte, sei hier verwiesen, sowie auf einige sich daran anschließende, sehr ausführlich beschriebene und erörterte Versuche, nebst einer Zusammenstellung der theoretischen Schlussfolgerungen.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) berichteten, daß das *Metachloranilin* aus dem Dinitrobenzol flüssig ist und bei 230° (corr.) siedet. Spec. Gew. bei $0^\circ = 1.2432$. Das salzs. Salz krystallisirt in Blättchen, das salpeters. in kurzen dicken Nadeln. Metachloranilin giebt mit Salpetersäure Metachlorphenol als bei 214° siedende Flüssigkeit.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben festes Parachloranilin mittelst Acetylchlorid in das aus Essigsäure in langen dicken, bei 172.5° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Parachloracetanilid* übergeführt und durch Kochen des daraus mit Salpeterschwefelsäure dargestellten Nitroderivats mit Soda *Chlornitroanilin* $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ erhalten. Letzteres krystallisirt am schönsten aus Ligroïn, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, in orangegelben flachen Nadeln, die bei 115° schmelzen. In Alkohol, Aether und Essigsäure löst es sich leicht, in Schwefelkohlenstoff wenig in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser gefällt. Dasselbe Chlornitroanilin entsteht in glatt verlaufender Reaction beim Erhitzen von Dichlornitrobenzol vom Schmelzp. 54.5° (aus festem Dichlorbenzol) mit alkoho-

(1) Ann. Chem. **173**, 89 u. **174**, 257. — (2) Jahresber. f. 1871, 747; f. 1872, 637, 644 u. 713; f. 1873, 415 u. 697; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 609. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1456 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1760.

lischem Ammoniak auf 210 bis 220° (1). Durch Behandlung dieses Chlornitroanilins mit salpetriger Säure und Alkohol erhält man das *Metachlornitrobenzol*, welches bei 46° schmilzt und unzersetzt bei 233° siedet (Thermometer im Dampf) (2).

O. N. Witt (3) sowie F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben *Dichloranilin* (5) aus Acetanilid dargestellt. Witt erhielt es durch Einleiten von Chlor in unter Wasser suspendirtes Acetanilid, Waschen des gelben schmierigen Productes mit eiskaltem Alkohol, Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, Zersetzen des so gereinigten *Dichloracetanilids* (Schmelzp. 140°) durch Kochen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Leichter erhält man das Dichloranilin nach der von Beilstein und Kurbatow angewandten Methode. Man löst 100 g Acetanilid in einem Gemisch von 525 cbcm Eisessig und 350 g Wasser unter Erwärmen und leitet die theoretische Menge Chlor ein. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und scheidet Dichloracetanilid aus, dem etwas Monochloracetanilid beigemengt ist. Man filtrirt den Niederschlag ab, zerlegt ihn durch Kochen mit Alkali und befreit das Dichloranilin nach der von Griess (6) angegebenen Methode vom Monochloranilin. Nach Witt löst sich das Dichloranilin (1,2,4) leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln. Aus Wasser, in dem es wenig löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, flachen, sehr biegsamen Nadeln aus. Es schmilzt bei 62·5° und siedet unzersetzt bei 239°. Nach Beilstein und Kurbatow krystallisirt es aus schwachem Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 63° und siedet bei 245° (Thermometer im Dampf). Das *salzs. Dichloranilin* krystallisirt nach Witt aus der Lösung in Salzsäure in sternförmig vereinigten, sehr glänzenden Nadeln. Durch Wasser wird es in Salzsäure und die freie Base zersetzt. Witt hat ferner *Dichlornitracetanilid* $C_6H_3Cl_2(NO_2)NH(C_2H_5O)$ dargestellt durch Eintragen von Dichloracetanilid in eiskalte Salpetersäure

(1) Dieser Bericht S. 374. — (2) Dieser Bericht S. 367. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1601. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1761. — (5) Jahresber. f. 1862, 337. — (6) Jahresber. f. 1862, 337.

von 1.510 spec. Gew., sofortiges Eingießen des Gemisches in Eiswasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet kleine Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 188°. Beim Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit Alkalien oder Ammoniak wird es nur schwierig zersetzt. Dagegen wird es rasch durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 180° verseift. Höheres Erhitzen oder mehr als zweistündige Einwirkung veranlaßt die Bildung schmieriger Substanzen. Das entstehende *Dichlornitranilin* $C_6H_2Cl_2(NO_2)NH_2$ krystallisirt aus Alkohol in büscheligen orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 100°. Bei Behandlung mit Salpetrigsäureäther liefert es das Dichlornitrobenzol vom Schmelzp. 47.5° (1).

Ludwig Remmers (2) hat einige neue Derivate bromirter Aniline dargestellt. Die Darstellung von *Monobromacetanilid* gelingt am besten beim langsamen Eintragen der theoretisch berechneten Menge Brom in eine Lösung von Acetanilid in Eisessig. *Dibromacetanilid* gewinnt man zweckmäßiger durch Acetylierung von Dibromanilin; *Tribromacetanilid* kann überhaupt nur vom Tribromanilin aus erhalten werden. Nitrobromacetanilid und Nitrobromanilin, die Remmers ebenfalls untersuchte, waren bereits etwas früher von Hübner und Retschy erhalten worden (3). Letztere Verbindung reducirte Remmers noch zu *Bromphenylendiamin*, welches in kleinen bei 63° schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich ist. Aus Nitrobromacetanilid erhielt Er mit Sn und HCl die sauerstofffreie Base :



Dieses *Aethenylbromphenylendiamin* bildet kleine, undeutliche Nadeln, aus heißem Wasser Blättchen. Schmelzp. 206°. Dibromacetanilid wurde erhalten durch Acetylierung von Dibrom-

(1) Dieser Bericht S. 372. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 346. —

(3) H. Hübner und H. Retschy, Jahresber. f. 1873, 707.

anilin (79.5°), wozu mehrtägiges Kochen mit Eisessig erforderlich ist, in langen weissen Nadeln, oder in kleinen, farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 146° . *Mononitrodibromacetanilid* bildet feine gelb gefärbte Nadeln (Schmelzp. 209°). Bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali entsteht Mononitrodibromphenol, dessen Constitution noch festzustellen ist. *Nitrodibromanilin*, beim Erhitzen der Acetverbindung mit Ammonflüssigkeit im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhalten, bildet goldgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 123° . Tribromanilin kann direct nur mit Acetylchlorid monoacetylirt werden. Tribromacetanilid, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet ganz so, wie die beiden niedriger bromirten Acetderivate, entweder lange weisse Nadeln, oder farblose Rhomboëder (Schmelzp. 232°). Mit Essigsäureanhydrid giebt Tribromanilin : *Tribromdiacetanilid*, in Alkohol und Aether leicht löslich; lange feine weisse Nadeln, oder klare Rhomboëder; Schmelzpunkt 123° . Mit Natronlauge gekocht büßt die Verbindung eine Acetylgruppe ein, unter Zurücklassung von Tribromacetanilid, welches gegen fixe Alkalien völlig widerstandsfähig ist. *Nitrotribrommonoacetanilid* bildet gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Alkohol. *Nitrotribromdiacetanilid*, der vorigen Verbindung sehr ähnlich, geht durch lang anhaltendes Kochen mit Alkalien schliesslich in Nitrotribromacetanilid über. Beide Nitrotribromacetderivate geben, mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in verschlossenen Röhren mehrere Tage einer Temperatur von 180 bis 220° ausgesetzt, *Nitrotribromanilin* : glänzende breite gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol; Schmelzp. 214 bis 215° . Sie sind mit dem von Griess entdeckten Nitrotribromanilin isomer (1).

R. Fittig und E. Mager (2) haben *Parabromanilin* (3) dargestellt durch Reduction von Parabromnitrobenzol (4) mit Zinn und Salzsäure, Destillation der mit Natronlauge versetzten Lösung und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol. Es bildet

(1) Ann. Chem. Pharm **133**, 60; Jahresber. f. 1866, 456. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1175. — (3) Jahresber. f. 1870, 517. — (4) Dieser Bericht S. 374.

große farblose reguläre Octaëder, schmilzt bei 63° und ist nicht unzersetzt destillierbar. Beim Erhitzen färbt sich die anfangs zu einer ganz wasserhellen Flüssigkeit schmelzende Verbindung plötzlich violettblau, dann destilliert eine farblose Flüssigkeit über, später setzen sich im Hals des Destillationsgefäßes Krystalle an und es bleibt eine dunkle Masse zurück, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst. Das flüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen nicht und giebt bei abermaliger Destillation anfangs eine ziemliche Menge einer zwischen 180 und 190° siedenden flüssigen Base, die wahrscheinlich Anilin ist, dann wiederholen sich die oben beschriebenen Erscheinungen. In den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Parabromanilins ist in kleiner Menge noch eine in langen Nadeln krystallisierende Base enthalten. — Das aus Orthobromnitrobenzol (1) dargestellte *Orthobromanilin* (2) ist eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 31 bis 31.5° und siedet unzersetzt bei 229° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Bei der Darstellung des Orthobromanilins entsteht noch eine andere flüssige Base in kleiner Menge, welche verhindert, daß das Orthobromanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Beide Basen lassen sich durch ihr salzs. Salz trennen.

C. Wurster und U. Grubenmann (3) haben durch Reduction von Bromnitrobenzol vom Schmelzp. 56° (4) *Bromanilin* dargestellt. Es siedet bei 241.5° , erstarrt in einer Kältemischung beim Reiben des Gefäßes mit einem Glasstabe und schmilzt bei 16° . Das nicht ganz reine Bromanilin erstarrt auch bei -27° nicht. Das *salzs. Salz* $C_6H_4Br(NH_2), HCl$ ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich und krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Platindoppelsalz* $[C_6H_4Br(NH_2), HCl]_2, PtCl_4$ ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Uebergießt man Bromanilin mit Salpetersäure, leitet salpetrige Säure bis zur Lösung ein, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Bromwasser, so fällt *Diazobrom-*

(1) Dieser Bericht S. 374. — (2) Jahresber. f. 1870, 517. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 418. — (4) Dieser Bericht S. 375.

benzolperbromid als Oel aus, das beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk krystallinisch erstarrt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol liefert es *Dibrombenzol* vom Siedepunkt 214 bis 220° (1).

V. Meyer und C. Wurster (2) haben Ihre (3) Untersuchung über *Bromnitroanilin* vom Schmelzp. 104·5 und Ueberführung desselben in *Phenylendiamin* vom Schmelzp. 99° ausführlicher mitgetheilt.

Nach C. Wurster und E. Nölting (4) sind die von Meyer und Wurster (5), von Hübner und Retschy (6) und von Remmers (7) dargestellten *Bromnitroamidobenzole* identisch. Das nach Hübner und Retschy dargestellte Bromnitroamidobenzol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure und einmaligem Sublimiren, wie das von Remmers, bei 112°. Das nach Meyer und Wurster dargestellte schmolz, eben so oft umkrystallisirt, bei 105° und erst nach mehrmaligem Sublimiren stieg der Schmelzpunkt auf 110 bis 111°.

C. Wurster und E. Nölting (8) erhielten durch Einwirkung von Bromwasser auf Nitranilin aus Acetanilid ein *Dibromnitranilin* $C_6H_3Br_2(NO_2)(NH_2)$ vom Schmelzp. 204°, das alle Eigenschaften des von Körner (9) beschriebenen besaß. Wurster und Nölting haben ferner durch Behandlung des dem Dinitrobenzol entsprechenden Bromanilins mit Bromwasser das *Tetrabromanilin* vom Schmelzp. 116 bis 117° dargestellt und dasselbe mit Salpetrigäther in das bei 98° schmelzende *Tetrabrombenzol* (10) übergeführt.

Nach A. Rinne und Th. Zincke (11) schmilzt das aus Orthobromnitrobenzol dargestellte *Nitroanilin* (12) nicht wie früher angegeben wurde bei 66°, sondern bei 71°.

(1) Dieser Bericht S. 375. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1871, 57. — (3) Jahresber. f. 1872, 634. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 906. — (5) Jahresber. f. 1872, 635. — (6) Jahresber. f. 1873, 707. — (7) Dieser Bericht S. 725. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1564. — (9) Gazz. chim. ital. 1874, 347. — (10) Dieser Bericht S. 377. — (11) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1374. — (12) Jahresber. f. 1872, 637.

H. Salkowski und G. Rehs (1) haben durch mehrstündiges Erhitzen von β -Dinitroanisol oder β Dinitrophenetol mit wässerigem Ammoniak auf 130° β -Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 138° und löst sich bei 21° in 192 Thl. Alkohol. Auch in heißem Alkohol ist es schwer löslich. — Das α -Dinitroanilin vom Schmelzp. 175° (2) löst sich unter gleichen Bedingungen in 132 Thl. Alkohol. — Wird β -Dinitroanilin mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure fast gesättigt ist, einige Stunden auf 120° erhitzt, so entsteht neben einem öligen Körper Dinitrobenzol vom Schmelzp. 87.5° (3) und eine bei 119° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich Trinitrobenzol.

A. W. Hofmann (4) veröffentlichte Untersuchungen über Methylanilin. Das Methylanilin des Handels enthält fast immer reichliche Beimischungen von Anilin und Dimethylanilin. Zu seiner Reindarstellung versetzt man das käufliche Product mit verdünnter Schwefelsäure. Die sich ausscheidenden Krystalle werden von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Flüssigkeit (ungelöste Base und Sulfatlösung) durch Leinwand abpresst, und der Zusatz von Schwefelsäure eingestellt, sobald das Filtrat mit Schwefelsäure zur Bildung von Krystallen nicht länger Veranlassung giebt. Die weitere Trennung der erst mit Alkali behandelten Basen (höchstens noch Spuren von Anilin enthaltend) läßt sich nun leicht durch Acetylierung bewerkstelligen, da nur noch das Monomethylanilin eine Acetverbindung erzeugt. Das hierzu zu verwendende Acetylchlorid läßt man, der großen Heftigkeit wegen, womit es einwirkt, am besten durch einen Tropftrichter in den mit Rückflusskühler versehenen Ballon eintreten und schüttet hernach das Product der Einwirkung (5) in

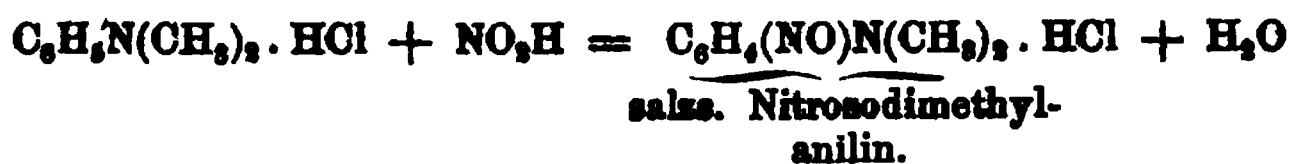
(1) In der S. 378 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1872, 687. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 378. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 528; Berl. Acad. Ber. 1874, 824; Monit. scientif. [3] 4, 578. — (5) Der Reaction wurde folgende Gleichung zu Grunde gelegt:



Wäre nur Monomethylanilin vorhanden, so würde die Hälfte in salzs. Salz

heißes Wasser, woraus sich das *Methylacetanilid* in prachtvollen langen Nadeln ausscheidet, die durch Umkrystallisiren leicht vollkommen zu reinigen sind. Methylacetanilid schmilzt bei 104° und destillirt zwischen 240 und 250° unverändert über. Die Abscheidung des reinen Methylanilins aus der Acetverbindung geht am besten unter dem Einflusse siedender Salzsäure von statten. Vol.-Gew. des reinen Methylanilins bei $15^{\circ} = 0.976$; Siedep. 190 bis 191° (reines Dimethylanilin 191 bis 192°). Reines Methylanilin liefert ein schönes Platinsalz und giebt keine Reaction mehr mit Chlorkalklösung; auch wird aus dem oxals. Salze beim Erhitzen kein Anilin zurückgebildet (1).

Adolf Baeyer und H. Caro (2) haben die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *Dimethylanilin* und auf Phenol untersucht. Eine stark mit Eis gekühlte Mischung von 50 Theilen Dimethylanilin, 100 Thl. concentrirter Salzsäure und 750 Thl. Salzsäure-Alkohol (1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol) mit 100 Thl. salpetrigs. Amyl versetzt, erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von kleinen schwefelgelben, in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslichen Nadeln. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aether-Alkohol aus. Man erhält so ohne Weiteres reines *salzs. Nitrosodimethylanilin* (Schmelzp. 177°), woraus kohlen. Kali die freie Base in Form grüner Blättchen abscheidet. Sie krystallisirt aus Aether in großen, prachtvoll grün gefärbten, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen Blättern (Schmelzp. 92°). Der Vorgang bei der Reaction ist folgender :



Die Gegenwart der Nitrosogruppe läßt sich darin leicht durch

verwandelt; Dimethylanilin gäbe in diesem Falle bei nachheriger Behandlung mit Wasser *salzs. Dimethylanilin* und freie Essigsäure. — (1) Ann. Chem. Pharm. **74**, 150; Jahresber. f. 1849, 400. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 809 u. 963.

die Liebermann'sche Reaction (Erhitzen des salzs. Salzes mit Phenol) nachweisen. Mit Sn und HCl wird das Nitrosodimethylanilin reducirt unter Bildung einer vom Dimethylanilin verschiedenen Base. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der Alkalien auf den neuen Körper. Siedende verdünnte Natronlauge löst ihn auf, unter Entwicklung eines intensiven Geruches nach methyilirtem Ammoniak (1). Kühlt man jetzt die Flüssigkeit stark ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterbleiben beim Verdunsten der ätherischen Lösung große flache, dem rhombischen System angehörende Blätter oder Prismen (2) von bräunlicher Farbe und starkem Glanz, welche die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2$ besitzen, mithin das so lange gesuchte *Nitrosophenol* sind :



Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt. Beim Erwärmen mit Eisessig auf 100° erhält man den *Acetyläther des Nitrosophenols* (aus Benzol in großen, concentrisch vereinigten Nadeln anschließend). Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich; Alkali färbt diese Lösung rothgelb. In alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer dagegen unterliegt es einer Reihe interessanter Veränderungen und Umsetzungen. Mit wenig concentrirter Salpetersäure unter guter Abkühlung überschüttet geht das Nitrosophenol sehr rasch in Isonitrophenol über (Schmelzp. 114°). Dieselbe Reaction erfolgt bei seiner Oxydation in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium. Mit Sn und HCl wird das Nitrosophenol sehr leicht zu Isoamidophenol reducirt. Am auffallendsten ist wohl sein Verhalten gegen Phenol, und hieran knüpfen Baeyer und Caro einige Betrachtungen über die chemische Natur und

(1) Das als Nebenproduct sich bildende *Dimethylamin* wird zweckmäßig in einer Vorlage mit verdünnter Salzsäure aufgefangen. Man kann sich auf diese Weise leicht große Mengen von Dimethylamin in absoluter Reinheit verschaffen. — (2) Sie wurden von C. Hintze gemessen; man vergleiche die von ihm angegebenen krystallographischen Verhältnisse in der citirten Abhandlung.

die muthmaßliche Entstehungsweise der aus Phenol durch Behandlung mit salpetriger Säure gebildeten Liebermann'schen Farbstoffe und damit verwandter Körper. — Die Darstellung des Nitrosophenols aus *Phenol* selbst gelingt leicht nach folgender Vorschrift. 5 Thl. Phenol und 20 Thl. salpetrigs. Kali werden in 1000 Thl. Wasser gelöst, mit Eis möglichst abgekühlt und mit 10 bis 12 Thl. mit dem 10-fachen Volum Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12 bis 16-stündigem Stehen wird filtrirt, mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht, das möglichst trockene Natronsalz in Wasser gelöst und das Nitrosophenol selbst daraus nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt nun beim Verdunsten reichliche Mengen von reinem Nitrosophenol. Die Entstehung von Nitrosophenol durch die Einwirkung salpetriger Säure auf Phenol erklärt jetzt auch vollständiger alle die Vorgänge, welche beim Nitriren des Phenols in der Kälte stattfinden. Reine salpetrigsäurefreie Salpetersäure wird wahrscheinlich nur das sogenannte flüchtige Nitrophenol (Schmelzp. 45°) geben, während das beim Nitriren von Phenol gleichzeitig mit auftretende Isonitrophenol (jetzt Para-, Schmelzp. 114°) seine Entstehung im Wesentlichen der weiteren oxydirenden Wirkung der Salpetersäure auf schon vorgebildetes Nitrosophenol verdanken dürfte. Die dunkelbraunen, harzartigen, vermuthlich mit den Liebermann'schen Farbstoffen im Zusammenhang stehenden Nebenproducte der schon so vielfach studirten Phenol-nitrirung sind wohl ein weiteres Einwirkungsproduct von Nitrosophenol auf noch unzersetztes Phenol.

Peter Griefs (1) hat Seine Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *Aethylanilin* wiederholt und festgestellt,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 218.

dafs der grösste Theil desselben hierbei in eine neue Verbindung: $C_8H_{10}N_2O$, welche Er als ein *Nitrosoäthylanilin* bezeichnet,

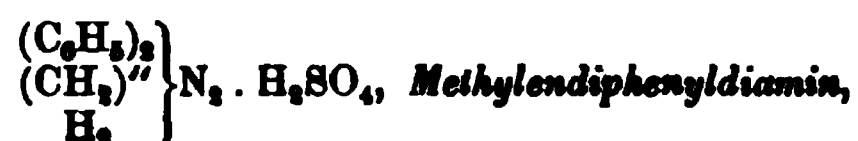
$\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N, \text{ übergeht; hingegen nur eine verhältnissmässig geringe}$
 (NO)

Menge in Salpetersäurediazobenzol, Alkohol und Wasser sich spaltet, wie früher (1) beobachtet wurde. Man erhält das Nitrosoäthylanilin durch Einleiten eines nicht zu starken Stromes von salpetriger Säure in eine Auflösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure unter Abkühlung. Sobald sich das zu Boden des Gefässes sinkende gelbe Oel nicht mehr vermehrt, wäscht man mit Wasser, darauf mit etwas Kalilauge und destillirt es nun einigemal im Dampfstrom. Fast eben so leicht entsteht Nitrosoäthylanilin durch Vermischen der Lösungen von salzs. Aethylanilin und salpetrige. Kali. Das Nitrosoäthylanilin ist ein schwach gelb gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, von neutraler Reaction und nicht ohne Zersetzung destillirbar. Die salpetersaure Lösung, nach einigen Stunden mit Wasser versetzt, scheidet einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden neutralen Körper aus. In alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt wird das Nitrosoäthylanilin wieder in Aethylanilin zurück verwandelt.

Julie Lermontoff (2) machte Mittheilungen über die Wirkung von *Methylenjodid auf Anilin*. Anilin und Methylenjodid wirken bei gelinder Temperaturerhöhung so lebhaft auf einander ein, dafs die ganze Masse in's Sieden kommt. Beim Arbeiten im gröfseren Mafsstabe mufs man daher das Methylenjodid in das im Wasserbade entsprechend erwärmte Anilin tropfenweise einfliefsen lassen. Der so erhaltene dicke Krystallbrei wird zuerst im Dampfstrom und alsdann mit Alkali versetzt von Neuem darin der Destillation unterworfen. Im Kolben restirt eine ölarartige Sub-

(1) Jahresber. f. 1866, 451. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1255; Julie Lermontoff: Aethylamin u. Triäthylamin gegen Methylenjodid, dieser Bericht S. 720.

stanz, die noch warm durch einen Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt und danach mit Wasser vollends ausgewaschen wird. Das flüssig bleibende Oel hat alle Eigenschaften einer entschiedenen Base, löst sich leicht in Säuren, giebt aber keine krystallisirenden Salze damit; nur das Sulfat läßt sich aus wässriger Lösung durch Alkohol als schwach krystallisirender Niederschlag ausfällen. Das durch diesen Proceß mehrmals gereinigte Sulfat wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse zu der Formel :



führten. Dieses Methylendiphenyldiamin gleicht in seinem Verhalten vollkommen den isomeren Basen, die Hugo Schiff zuerst durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin gewonnen hat. *Dimethylen-diphenyldiamin* entsteht vermuthlich, wenn man Methylenjodid auf Anilin in der Weise einwirken läßt, daß ersteres im Ueberschuß vorhanden ist.

Peter Townsend Austen (1) hat mehrere neue *Nitrodiphenylamine* dargestellt. Mischt man äquivalente Mengen von m-Nitranilin (2) und Chlorpikryl (in kochendem Alkohol gelöst), so entsteht ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisirt kleine orangegelbe durchsichtige Krystalle von



liefert. Die Verbindung schmilzt bei 205°; in Wasser und Aether unlöslich, nur wenig löslich in kochendem Alkohol. Giebt mit Alkalien scharlachrothe Lösungen, die erhitzt Ammoniak entwickeln. Sublimirbar; plötzlich erhitzt explosiv.

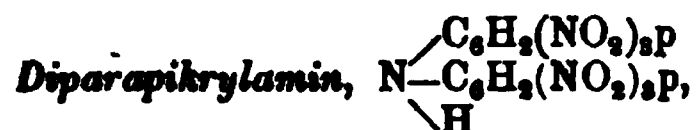
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1248. — (2) m-Nitranilin = Nitranilin aus gewöhnlichem Dinitrobenzol; p-Nitranilin = Nitranilin aus Acetanilid; p-Trinitrophenyl = Trinitrogruppe der Pikrinsäure.



wird aus Chlorpikryl und p-Nitranilin gewonnen. Schmelzp. 216°; in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die vorhergehende Verbindung.



entsteht beim Nitrieren des Parapikrylmetanitranilins mit Salpeterschwefelsäure. Das Rohproduct extrahirt man zunächst mittelst Alkohols und krystallisirt es dann aus thierkohlehaltigem Eisessig um. Kleine gelbe Krystalle; Schmelzp. 261°; in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; explosiv. Wasser regenerirt daraus die ursprüngliche Verbindung unter Eliminirung zweier Nitrogruppen.



durch Nitrirung des Parapikrylparanitranilins erhalten, krystallisirt aus Eisessig in kleinen durchsichtigen hellgelben Prismen. Schmelzp. 238°; sehr explosiv. Giebt mit Baryumhydrat oder kohlen. Baryum ein in hübschen rothen Nadeln krystallisirendes Ba-Salz von der Formel : $\text{Ba} \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3p \\ - \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3p \\ \diagdown \end{array} \right)_2$. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol mit intensiv rother Farbe, beim Erhitzen explodirt es unter Funkensprühen. — Erhitzt man Paradinitrobrombenzol (durch Nitrirung von Brombenzol dargestellt, Schmelzp. 72° C.) mit der äquivalenten Menge m-Nitranilin in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 100°, so erhält man nach Auswaschung des Reactionsproductes mit warmem Wasser und Auflösung des Rückstandes in kochendem Eisessig :



in Form glänzender gelber Krystalle, die bei 189° schmelzen und

in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig ziemlich schwer löslich sind.



entsteht in ganz ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung. Gelbe krystallinische Flocken (aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt); Schmelzpunkt 181° ; in kaltem Eisessig leicht löslich. Aus Natriumdipikrylamin und Pikrylchlorid hat Austen

noch die tertiäre Verbindung : $\text{N} \begin{cases} (\text{C}_6\text{H}_5)_3m \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2sp \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_1p \end{cases}$ dargestellt.

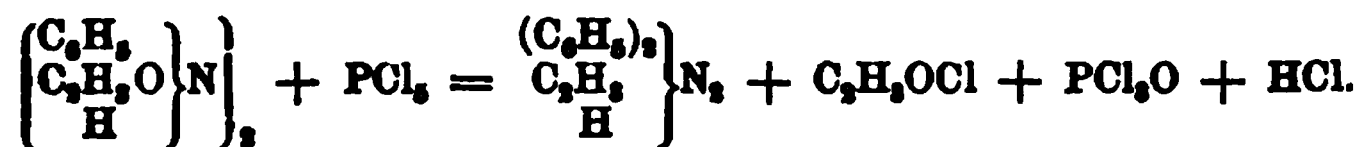
R. Gnehm (1) hat *Methyldiphenylamin* mit Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und ist dabei zu Verbindungen gelangt, welche zu denen von Austen (vgl. oben) als Diparapikrylamin und Baryumdiparapikryldiamin bezeichneten in sehr naher Beziehung stehen, möglicherweise auch mit den genannten identisch sind. Das Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf Methyldiphenylamin wird mit Wasser gewaschen und kann dann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden. Aus letzterem erhält man hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 233 bis 234° . Formel : $\text{H-N}=[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]_2$. Das Baryumsalz dieser Säure wurde in schön roth gefärbten Rhomboëdern krystallisirt erhalten; das Ammonsalz bildet rothe Blättchen. — Versuche, die Gnehm vergleichsweise mit Diphenylamin anstellte, ergaben als Resultat, daß dieses durch kochende Salpetersäure genau dieselbe Zersetzung wie das monomethylirte Diphenylamin erleidet, so daß also im letzteren Falle mit der Nitrirung eine gleichzeitige Abspaltung der Methylgruppe Hand in Hand geht.

C. Gräbe (2) machte Mittheilung über das Verhalten des *Methyldiphenylamins* gegen Hitze. Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre liefert dasselbe kein Methylcarbazol (Di-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1899. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 49.

phenylamin (1) giebt Carbazol), sondern erleidet hierbei eine Zersetzung, die in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt. Dadurch wird ein Theil in Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung innerhalb des Moleküls in Carbazol verwandelt. Ein zweiter, fast gleich großer Theil liefert Benzol, Anilin und Cyanbenzol neben einer geringen Menge einer hochsiedenden, gut krystallisirenden Base, welche indeß mit jener identisch zu sein scheint, die unter ähnlichen Bedingungen direct aus Anilin erhalten wird. Als letzte Zersetzungsproducte wies Gräbe H , N , CNH und CH_4 nach.

Acetanilid wurde von E. Lippmann (2) mit Wasser entziehenden Reagentien, wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid behandelt, um zu einer dem Benzylcyanid isomeren Base zu gelangen, allein mit negativem Resultat, unter Verharzung u. s. w. Derselbe Zweck wurde nun durch Behandlung von Acetanilid mit PCl_5 zu erreichen gesucht. Hierzu wurden 2 Mol. Acetanilid mit 1 Mol. PCl_5 in einem Kolben gemischt. Unter Erwärmung und Verflüssigung der Masse entweicht Salzsäure, erwärmt am aufrechten Kühler bräunt sich die Masse zusehends bei vermehrter Salzsäureentwicklung. Der feste Kolbeninhalt wird in Wasser geschüttet und die Lösung mit Ammon gefällt. Nur durch wiederholtes Lösen und fractionirtes Füllen mit Ammon oder Kalihydrat gelingt es, die entstandene Base krystallisiert und frei von Harz zu bekommen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigte Base ist identisch mit dem von Hofmann (3) entdeckten *Aethenyldiphenyldiamin* (4), und es erfolgt deren Bildung nach der Gleichung :



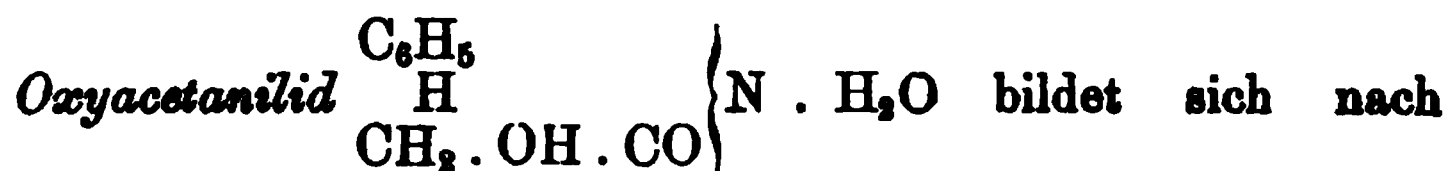
(1) Der Schmelzpunkt des Diphenylamins liegt bei 58° , nicht bei 45° , wie irrthümlich in den Lehrbüchern (mit Ausnahme von Fittig: 54°) angegeben ist; vgl. übrigens Merz und Weith, Jahresber. f. 1878, 704. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 541. — (3) Jahresber. f. 1865, 418. — (4) Lippmann erhielt das Aethenyldiphenyldiamin aus alkoholischer Lösung in großen spießigen Nadeln.

Um aus Aethenyldiphenyldiamin $C_2H_3 \begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ Aethy-
lidendiphenyldiamin $C_2H_4 \begin{smallmatrix} HN \cdot C_6H_5 \\ HN \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ zu erhalten, also die bei
ersterem Körper bestehende doppelte Bindung zu einer einfachen
zu reduciren, hat Rud. Biedermann (1) dasselbe (2) mit ver-
schiedenen Wasserstoffquellen behandelt (Sn und HCl, Zn und
HCl und Natriumamalgam in essigs. Lösung). Die Reaction
verläuft aber immer in der Weise, daß unter Aufnahme von
2 H₂O die Base in Essigsäure und 2 Mol. Anilin zerfällt.
Auch Brom addirt sich nicht, es tritt Substitution ein und es
bildet sich *Aethenyldiphenyldiamindibromid*, welches nur schwie-
rig in breiten Blättern krystallisirt. Mit rauchender Salpeter-
säure erhält man *salpetersaures Aethenyldinitrodiphenyldiamin*
 $C_{14}H_{13}(NO_2)_2N_2$, HNO₃, eine Verbindung, die weder in Wasser,
noch in Alkohol, noch in Aether, Alkalien und Säuren löslich
ist. Anhaltend mit Wasser gekocht oder damit im geschlossenen
Rohre längere Zeit erhitzt, resp. mit Säuren gekocht, geht die-
selbe allmählich in Nitranilin (Schmelzp. 141°), zunächst unter
Abspaltung von Nitroacetanilid, über; reducirt verwandelt sie
sich in β-Phenylendiamin.

Trägt man, nach D. Tommasi und R. Meldola (3), 25 g
Anilin allmählich in 50 g Trichloracetylchlorid, erwärmt dann
nach Verlauf der ersten heftigen Einwirkung und extrahirt schließ-
lich die erhaltene Schmelze mit kochendem Alkohol unter Zu-
satz von Thierkohle, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 589. — (2) Biedermann macht bei
Erwähnung der Hofmann'schen Methode (8 Gewichtstheile Anilin, 1 Th.
Essigsäure und 2 Th. PCl₃), nach welcher das Ausgangsmaterial dargestellt
wurde, auf einen Druckfehler aufmerksam, der sich im Jahresber. f. 1865,
414 findet. Es heisst dort 2 Gewichtstheile Essigsäure, statt 1 Gewichtstheil.
Arbeitet man nach dieser Vorschrift, so erhält man fast nur Acetanilid. — Aus
Alkohol krystallisirt Aethenyldiphenyldiamin in kleinen farblosen Nadeln (Ho f-
mann erhielt Blättchen) und schmilzt bei 131 bis 132° (in Zeitschriften und
Lehrbüchern findet sich — vermuthlich in Folge eines Druckfehlers — 137°
angegeben). — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 398; Chem. Soc. J. [2] 12, 318.

beim Erkalten *Trichloracetanilid* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ in klaren rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 94° , löslich in concentrirter Schwefelsäure, Aether, Chloroform, Benzol und CS_2 . Kochen mit Natronlösung oder alkoholischem Ammon bewirkt deren Zersetzung unter gleichzeitiger Bildung eines sehr penetrant riechenden Productes; in gleicher Weise wirkt schon siedendes Wasser. Mit Salpetersäure erhält man das Dinitroderivat $C_6H_3(NO_2)_2NH \cdot CO \cdot CCl_3$, gelbe zarte Nadeln vom Schmelzpunkt 118° ; löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Terpentinöl. Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte mit gelber Farbe, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, wobei sich die Lösung schön roth färbt.



D. Tommasi (1) durch Erhitzen von Chloracetanilid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° . In Wasser unlösliches amorphes Pulver; kochendes Wasser zersetzt es; Schmelzpunkt unregel-

mässig (65 bis 115°). — *Oxyacettoluidin* $\begin{array}{c} C_7H_7 \\ | \\ H \\ | \\ CH_2 \cdot OH \cdot CO \end{array} \left\{ N \cdot H_2O \right.$

+ $\frac{1}{2}$ Mol. aq. wurde analog dem homologen Anilinderivat aus Chloracettoluidin und alkoholischem Ammon erhalten. Es gleicht sehr der vorigen Verbindung; der Schmelzpunkt ist ebenfalls sehr unregelmässig zu nennen (70 bis 130°). — Wir verweisen hier noch speciell auf einige theoretische Erörterungen Tommasi's betreffs der Constitution obiger Verbindungen.

J. Annaheim (2) stellte *Nitrooxysulfobenzidanilid* dar aus Anilin und Nitrooxysulfobenzid und wiederholte zu gleicher Zeit die schon früher ausgeführte Reduction des letzteren Körpers, um die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle in dieser Verbindung sicher bestätigen zu können, gegenüber den von

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 2; Chem. Soc. J. [2] 13, 623. —
(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486.

Glutz (1) dafür aufgestellten Formeln. 1 Th. Nitrooxysulfobenzid und 2 Th. Anilin erstarren nach dem Erwärmen mit Wasserausscheidung zu einem Krystallbrei, den man aus Anilin umkrystallisirt. Der neu entstandene Amidooxysulfobenzidanilid, gebildet nach folgender C



umkrystallisirt aus Anilin in prachtvollen rothen, orthorhombischen Krystallen (Comb. ∞P, 0P) und ist fast unlöslich; mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzol mischt es sich. — 5 g Nitrooxysulfobenzid und 60 g Anilin werden in einem mit Wasser gefüllten Kolben mit einem mit etwa 30 bis 50 ccm siedenden Wassers umgeben und unter rasch verlaufender Reduction Strömung (gegen den Widerstand von Glutz). Die Krystalle wurden auf der Bunsen'schen Pumpe abfiltrirt und mit Wasser umkrystallisirt. Die lufttrockene Verbindung schmilzt bei 110 bis 115° zu einer ausstrebbaren Mol. Krystallmasse.

Die Formel ist: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Farbe gelblich.

Die freie Base ist in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. — Ein Versuch gelingt die Reduction des Nitrooxysulfobenzidanilids mit Sn und HCl. Das salzs. Salz bildet kleine, in Wasser unlösliche Krystalle. *Diamidooxysulfobenzid* krystallisirt in dicken, in Wasser unlöslichen Krystallen. Die freie Base isolirt man mit Aether aus der wässrigen Lösung.

Man erhält man sie in grossen Krystallen. Interessant ist noch das Verhalten der Amidoverbindung gegen Salpetersäure hervorzuheben. Das salzs. oder schwefels. Salz wird in saurer wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt nach kurzer Zeit unter Rothfärbung der Lösung zu einem prachtvoll zinnoberrothen Körper ab, der sich in Wasser mit tiefrother Farbe löst und mit Säuren wie Salpetersäure nicht reagirt. Verpufft beim Erhitzen.

(1) Jahresber. f. 1867, 686.

H. Hübner und C. Stöver (1) haben durch Nitriren von Benzanilid zwei isomere, auffällig von einander verschiedene Benzonitrilide dargestellt. Das in Alkohol schwerer lösliche α -Benzonitrilid krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die bei 199° schmelzen. Das β -Benzonitrilid trennt man von der α -Verbindung durch Auflösung des rohen Nitroproducts in Alkohol und Extrahiren der alkoholischen Mutterlaugenrückstände mit kaltem Chloroform, in welchem letztere so gut wie unlöslich, ersteres aber leicht davon aufgenommen wird. Aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich, krystallisirt es dann in langen hellgelben glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln. — Das α -Nitrobenzanilid, *Paranitrobenzanilid*, liefert nach dem Behandeln mit Kalilauge Paranitroanilin (früher die Orthoverbindung). Schmelzpunkt 146° . Das durch Einwirkung von H erhaltene Monobenzodiamidobenzol (Schmelzpunkt 125°) giebt nach dem Behandeln mit Kalilauge Paradiamidobenzol (früher Ortho-). Schmelzpunkt 140° . — β -Nitrobenzanilid, *Orthonitrobenzanilid*, giebt mit Kali behandelt Orthonitrilanilin (Meta-?) vom Schmelzpunkt 67° , aus welchem mit Sn und HCl ein in schönen grossen Tafeln (aus Chloroform) krystallisirendes Diamidobenzol vom constanten Schmelzpunkt 102° entsteht. Dasselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von Griess erhaltenen Phenylendiamin. Orthonitrobenzanilid liefert mit Wasserstoff behandelt direct die Base $C_{13}H_{10}N_2$ (2), nach ihrer Entstehung vorläufig *Anhydrobenzoyldiamidobenzol* genannt, von folgender Constitutionsformel: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} NH \\ N \end{Bmatrix} > C \cdot C_6H_5$. Eine zweite Benzoylgruppe konnte in diese Base nicht mehr eingeführt werden. Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus *Nitroanhydrobenzoyldiamidobenzol*, eine Verbindung von nur noch schwach

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 463, 1314. — (2) H. Hübner und H. Retschy hatten früher bei der Darstellung dieser sauerstofffreien Base ein Gemisch von beiden isomeren Nitrobenzaniliden amidirt; vgl. Jahresber. f. 1878, 700.

den Eigenschaften, die leicht löslich in heißem Eisessig Alkohol ist, aus welchem letzteren sie in zu Körnchen ver-
m Nadelchen krystallisirt. Schmelzpunkt 196° . Sie giebt
n und HCl die zweiseitige Base $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot N \cdot$
 H_5 . Schmelzpunkt 245° ; scheidet sich aus gesättigter al-
scher Lösung in dichten weissen Körnchen ab.

hichester A. Bell (1) machte Mittheilung über die
ng *reducirender Mittel* auf *Benzonitrilanilin* und *Benzonitro-*
n. *Nitrobenzanilid* wurde aus Nitrilanilin (durch Reduction
initrobenzol erhalten) und Benzoylchlorid gewonnen. Aus
Alkohol krystallisirt diese Verbindung in durchsichtigen
llblättern; den Schmelzpunkt giebt Bell zu 152° an; mit
felammen und Zinn und HCl erhält man daraus *Mono-*
amidobenzol vom Schmelzpunkt 125° C. *Nitrobenztoluidid*

Bell analog der Anilinverbindung aus Nitrotoluidin
elzpunkt 77.5°) dar als hellgelbe, bei 172° schmelzende
en, welche mit Sn und HCl zu *Benzoyltoluyldiamin* (aus
n Wasser in farblosen, bei 142° schmelzenden Prismen
llisirend) reducirt werden.

.. Mac Hugh (2) hat das Verhalten eines dinitrirten
anilids gegen Reductionsmittel untersucht. Um ein Dinitro-
ilid zu gewinnen, welches sowohl eine Nitrogruppe im
ylrest, als auch in der Phenylgruppe enthalten sollte, unter-
Mac Hugh Nitrilanilin (aus Dinitrobenzol reducirt) der
rkung von Nitrobenzoylchlorid (3) in ätherischer Lösung.
Beendigung der Reaction, die sehr leicht und glatt von

Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 497 u. 1504; Chem. News 30, 167 u.
19. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1266. — (3) Nitrobenzoyl-
(Ann. Chem. Pharm. 70, 42; Jahresber. f. 1849, 584), nach Cahours
tanitrobenzoesäure und PCl_5 dargestellt, ist fest und krystallisirbar
isp. 85° ; Siedep. 275 bis 278°). Das Festwerden des Chlorids wird
verhindert durch geringe Verunreinigungen an Benzoylchlorid oder
oxychlorid, von denen es durch Rectification sehr schwer zu trennen
bequemer und vollständiger aber durch Auskrystallisiren aus Kälte-
igen und Abpressen zwischen Fließpapier.

Statten geht, verflüchtigt man den Aether, extrahirt mit heissem Wasser (in Lösung salzs. Nitranilin) und krystallisirt das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol um. So behandelt erhält man in Aether, Wasser und verdünnten Säuren unlösliche

weisse Nadeln von *Dinitrobenzanilid* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, die bei 187°

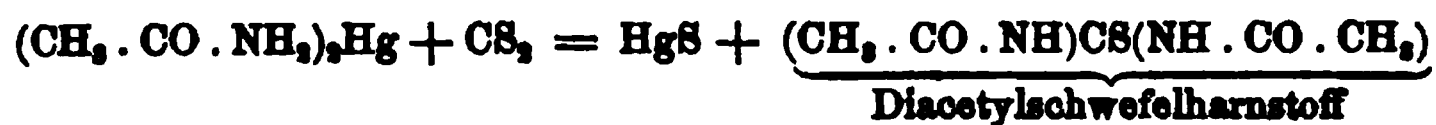
schmelzen. Das Reductionsproduct mit alkoholischem Schwefelammonium ist ein *Diamidobenzanilid*, eine aus verdünntem Weingeist in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 129°. Mit Sn und HCl erhält man ein Chlorid in langen weissen Nadeln, welches von dem des Diamidobenzanilids wesentlich verschieden ist, also höchst wahrscheinlich das Chlorid der

wasserfreien Base : $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_7\text{H}_4 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$ zu sein scheint.

A. Oppenheim und S. Pfaff (1) haben ein *Quecksilberacetanilid* (phenylirtes Quecksilberacetamid) dargestellt. Während Acetamid und Benzamid schon in wässriger Lösung von Quecksilberoxyd angegriffen werden, muß man Acetanilid zu diesem Zweck damit schmelzen. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleineren farblosen Nadeln, die bei 215° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, von H₂S vollständig zerlegt werden und die Formel (C₆H₅N · C₇H₅O)₂Hg besitzen. Die Reaction gelingt besonders bei Anwendung von Verdünnungsmitteln. Als in der Absicht, den Körper in stat. nasc. auf einen Schwefelharnstoff einwirken zu lassen, Sulfocarbanilid dem Gemenge von HgO und Acetanilid zugesetzt und damit geschmolzen wurde, blieb Quecksilberacetanilid übrig. Die Acetylgruppe verbrennt jedoch sehr leicht, so daß die Ausbeute im Allgemeinen unbefriedigend ausfällt. Schon beim Erhitzen von HgO und Acetanilid in Nitrobenzol tritt völlige Verbrennung ein unter Zurücklassung von Hg und Anilin. — Oppenheim und Pfaff untersuchten noch die Wirkung von CS₂ auf Quecksilberacetamid in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 623.

geschlossenen Röhren bei 100°. Der Röhreninhalt bestand aus Schwefelquecksilber, Kohlenoxysulfid, Acetonitril und Acetamid. Danach hat folgender Zersetzungsvorgang stattgefunden :



und



Jod (nicht im Ueberschuss genommen) und Sulfocarbanilid bilden aus Quecksilberacetamid ebenfalls große Mengen von Acetamid zurück. Quecksilberacetamid wird mit H_2S in alkoholischer Lösung völlig zersetzt; es verhält sich also in Allem analog dem Quecksilberbenzamid : $(\text{C}_7\text{H}_5\text{ONH})_2\text{Hg}$ (1). Auch bei der trockenen Destillation bilden beide Verbindungen viel Säureamid zurück neben Wasser, Ammoniak, Kohle und Quecksilber. Quecksilberbenzamid bildet gleichzeitig Benzonitril.

Carl Forster (2) stellte *Mercuridphenylammonchlorür* $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HCl}$ dar. Es entsteht beim Vermischen siedender Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid neben *Mercuriddiphenylammonchlorür*, welches in Lösung bleibt, während sich die neue Verbindung als gelblicher Niederschlag absetzt. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol stellt es ein amorphes unlösliches „phenylirtes weißes Präcipitat“ dar.

A. W. Hofmann (3) theilte mit, dass die in der Anilinfabrik von J. W. Weiler zu Köln als Nebenproduct gewonnenen hochsiedenden Anilinöle zum großen Theil aus reinem *Phenylendiamin* bestanden (4).

G. A. Barbaglia (5) machte Mittheilungen über einige *Derivate des α -Phenylendiamins*. Durch längeres Kochen desselben mit Eisessig erhält man *Diacetophenylendiamin*, welches, aus gleichen Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisirt, fast farb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1892; Oppenheim u. Czarnomsky, Jahresber. f. 1878, 778. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 294 (Corresp.) — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 812; Dingl. pol. J. 212, 523. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 11, 518; Jahresber. f. 1861, 512. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1257.

lose kleine harte, bei 191° schmelzende Prismen darstellt. Die Nitrirung dieser Acetverbindung geht leicht von Statten, wenn sie in Eisessig aufgelöst allmählich in die rauchende gekühlte Salpetersäure gegossen wird. So dargestelltes *Mononitrodiacetophenylendiamin*, aus Alkohol umkrystallisirt, besteht aus feinen kurzen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, die in Alkohol, Aether und Eisessig ziemlich löslich sind und bei 246° schmelzen. Die freie Nitrobase wird daraus durch Erwärmen mit concentrirter Natronlauge auf dem Wasserbade abgespalten; sie löst sich in Wasser, jedoch viel leichter in Alkohol und Aether, bildet schöne, gelbroth gefärbte Prismen und schmilzt bei 161°. *Mono-nitrophenylendiamin* ist isomer mit dem von Gottlieb (1) schon früher aus Dinitranilin und Schwefelammonium dargestellten Azo-phenylendiamin. Kocht man Nitrodiacetophenylendiamin längere Zeit mit concentrirtem Aetzkali, etwa 10 oder 15 Stunden, so resultiren schliesslich gelbrothe, bei 133 bis 134° schmelzende Blätter (sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig) von *Nitroamidophenol*, isomer mit dem Laurent-Gerhardt'schen Amidonitrophenol (2). Weder Nitrophenylendiamin, noch Nitroamidophenol liessen sich weiter amidiren; die Reaction mit Schwefelammonium sowohl als auch mit Sn und HCl vollzieht sich zu heftig und endet mit vollständiger Zerstörung der angewandten Substanz. — Phenylendiamin und Chloryan geben eine dunkel gefärbte ölige Base, etwas löslich in Wasser und mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die Analyse des salzs. Salzes spricht für die Entstehung einer dem Melanilin analogen Phenylenbase.

Rud. Biedermann und Albert R. Ledoux (3) haben durch Reduction von Nitranilin (aus Acetanilid) mit Sn und HCl *β-Phenylendiamin*, *Paradiamidobenzol*, dargestellt. Die Isolirung der freien Base bewerkstelligt man am zweckmässigsten durch trockene Destillation des salzs. Salzes mit Natriumcarbonat.

(1) Ann. Chem. Pharm. 95, 27; Jahresber. f. 1852, 555. — (2) Ann. Chem. Pharm. 75, 68; Jahresber. f. 1849, 851. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1581 (Corresp.).

Man bekommt so das Phenylendiamin in theoretischer Menge und ganz rein vom Schmelzpunkt 147° . Mit Eisessig gekocht liefert es *Diacetophenylendiamin*, eine in kleinen harten, außerordentlich scharf ausgebildeten quadratischen Octaëdern krystallisierende Verbindung, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit alleiniger Ausnahme des Eisessigs, sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt derselben liegt über 295° . In Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure (ebenfalls mit Eisessig verdünnt) behandelt, erhält man daraus hauptsächlich *Dinitrodiacetophenylendiamin*, einen in Alkohol und Essigsäure schwer löslichen, bei 258° schmelzenden Körper, aus welchem sich die Acetylgruppen in glatter Weise entfernen lassen durch Erhitzung desselben mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 150° . *Dinitrophenylendiamin* krystallisiert in schönen rothen Nadeln; Schmelzpunkt 294° ; löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether. Die Salze enthalten auf ein Mol. Nitrobase nicht zwei, sondern nur ein Mol. Säure. Beim Kochen mit Natronlauge, worin die Nitrobase gleichfalls löslich, bildet sich unter Freiwerden von Ammoniak und Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit ein undeutlich krystallinischer gelber, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Körper, der nach der Analyse seines Ba- und Ag-Salzes als ein *Dinitrodioxybenzol* betrachtet werden muß. Nitriert man Diacetphenylendiamin mit viel Eisessig gemischt und unter beständiger Abkühlung, so entstehen lange goldgelbe seideglänzende Nadeln von *Mononitrodiacetophenylendiamin* (Schmelzpunkt 184°). Die Acetgruppen müssen hier durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge herausgenommen werden, um zu einem in dunkelrothen Nadeln krystallisierenden *Mononitrophenylendiamin* zu gelangen (Schmelzpunkt 195°). In Wasser und Alkohol löslich, in Alkalien bereits unlöslich, in der Kochhitze damit Ammoniak entwickelnd; giebt mit Säuren einsäurige Salze. Dieses Mononitrophenylendiamin erwies sich als identisch mit der von Gottlieb aus Dinitroanilin und Schwefelammonium erhaltenen Verbindung.

O. N. Witt (1) hat durch Reduction des von Ihm (2) beschriebenen Dichlornitranilins mit Zinn und Salzsäure *Dichlorphenylendiamin* $C_6H_3Cl_2(NH_2)$ dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen biegsamen atlasglänzenden weissen Nadeln. Schmelzpunkt 60.5° .

Aus einer Mischung von salzs. Pseudotoluidin- und einer concentrirten Chlorzinklösung krystallisirt nach N. Bibanow (3) bei niedriger Temperatur (-5°) ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $ZnCl_2 + 2(C_7H_9N \cdot HCl)$ heraus. *Pseudotoluidineinkchlorhydrat* bildet schöne farblose, concentrisch gruppirte Tafelkrystalle ohne Krystallwasser. In Wasser sehr löslich; die Lösungen des Salzes übersättigen sich sehr leicht. Die Krystalle vertragen eine Temperatur von 205° ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen; an der Luft färben sie sich in kurzer Zeit, desgleichen ihre der Luft ausgesetzte Lösung; letztere erscheint alsdann in dünnerer Schicht schön roth gefärbt, während größere Mengen eine schwarze Farbe annehmen.

Paratoluidin verbindet sich nach T. Lecco (4) mit *Paraphenolsulfosäure* unter starker Erhitzung. Die beim Erkalten erstarrende Masse liefert, aus heissem Wasser umkrystallisirt, große halbdurchsichtige farblose oder gelbliche Prismen, welche leicht spaltbar sind und bei 202° schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 17° (5) 5.18 Th. — *Paraphenolsulfos. Orthotoluidin* scheidet sich beim Erkalten seiner heissen concentrirten Lösung zunächst als ein Oel ab. Im festen Zustande bildet es große tafelförmige Prismen, die gegen 192° schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 14° 10.7 Th. des Salzes.

F. Lorenz (6) hat Untersuchungen über das *Metatoluidin* angestellt. Er stellte dasselbe nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg (7) dar, indem Er reines Paratoluidin mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in *Paraacettoluid* (vom Schmelz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1604. — (2) Dieser Bericht S. 725. — (3) Monit. scientif. [8] 4, 925. — (4) Monit. scientif. [8] 4, 428. — (5) So wahrscheinlich statt der im Original stehenden Zahl 170° . — (6) Ann. Chem. Pharm. 173, 177; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 448. — (7) Jahresber. f. 1869, 402.

punkt 142°) verwandelte und dieses in das Metanitroderivat (Schmelzpunkt 92°) überführte; durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali erhielt Er daraus *Metanitroparatoluidin*, aus Alkohol krystallisirt in dicken rothen Prismen (Schmelzp. 109°); aus Wasser krystallisirt schmelzen diese bei 114° ; sie geben mit concentrirter HCl schmutzig-gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln (durch Wasser zersetzbar), ebenso mit Salpetersäure. Die freie Nitrobase wurde nun mit Salpetersäure zu einem dünnen Brei angerührt, salpetrige Säure eingeleitet, die klare hellbräunliche Lösung unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aetheralkohol gewaschen. Diese Diazoverbindung liefert beim Kochen mit absolutem Alkohol das *Metanitrotoluol*, welches durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt wurde; Sn und HCl reduciren es zu *Metatoluidin*. Metaamidotoluol ist ein farbloses Oel, das an der Luft dunkler wird und verharzt. Siedepunkt 197° ; spec. Gewicht bei $25^{\circ} = 0.998$ (nach Beilstein und Kuhlberg). Lorenz hat das Metatoluidin mit den Reagentien, die nach Rosenstiehl (1) charakteristisch für die anderen Toluidine sind, behandelt und eine tabellarische Zusammenstellung der Reactionen der drei Toluidine gegeben. Die freie Base reagirt nicht auf Lackmus, dagegen reagiren die Salze sauer, so daß die Analyse derselben durch Titiren mit Natronlauge geschehen konnte. Die Salze des Metatoluidins nehmen leicht eine röthliche Farbe an. Dargestellt wurden: *Saures oxals. Metatoluidin* $C_7H_9N \cdot C_2H_2O_4$, feine seideglänzende, zu großen Warzen vereinigte Nadeln; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieselben beginnen schon bei 75° sich zu verflüchtigen (Verlust an Base?). Lorenz bestimmte die Löslichkeit des oxals. Metatoluidins in Wasser, Alkohol und Aether; das Gleiche geschah bei allen anderen dargestellten Salzen. — *Zweidritteloxals. Metatoluidin* $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$ scheidet sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung des sauren Salzes mit Metatoluidin aus dem warmen

(1) Jahresber. f. 1869, 397; f. 1872, 365.

Filtrat in harten, übereinander geschobenen rhombischen Blättchen aus; es bildet sich auch, wenn bei der Darstellung des sauren Salzes es an Oxalsäure gefehlt hat. Es zeigt sich beständig beim Umkrystallisiren. — *Neutrales oxals. Metatoluidin* scheidet sich beim Vermischen alkoholischer warmer Lösungen von Oxalsäure und stark überschüssigem Metatoluidin reichlich in zarten rhombischen Blättchen mit einem Mol. Krystallwasser aus; sie besitzen an der Luft getrocknet ein dem Cholesterin ähnliches Aussehen. Dieß Salz ist äußerst unbeständig. — *Schwefels. Metatoluidin* bildet schwach röthlich gefärbte durchsichtige, strahlig gruppirte spröde lange Nadeln, schwer in Alkohol, leicht in Wasser und nicht in Aether löslich. — *Salpeters. Metatoluidin*. Bei langsamer Krystallisation große dicke rhombische Tafeln von blafsrother Farbe, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser löslich und damit häufig übersättigte Lösungen bildend. — *Salzs. Metatoluidin* krystallisirt aus Wasser in rosettförmig gruppirten dünnen Blättchen, aus Alkohol in blafsrothen dünnen Schuppen; sehr löslich in Alkohol und Wasser; die wässerigen Lösungen übersättigen sich leicht. — Erhitzt man 3 Th. rauchende Schwefelsäure und 1 Th. Metatoluidin 4 Stunden auf 160 bis 170°, so erhält man die *Metaamidoorthosulfotoluolsäure* (nach dem Eintragen in das sechsfache Volum Wasser als grauweißes Pulver). Aus Wasser umkrystallisirt bildet sie dicke weiße fettglänzende rhombische wasserfreie Tafeln, die über 275° hinaus erhitzt ohne vorher zu schmelzen verkohlen; schwer löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol. Das *Barytsalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Ba, 9H_2O$ bildet dünne Tafeln, oder lange, dem Harnstoff gleichende Prismen; das *Bleisalz* $(C_7H_8NSO_3)_2Pb, 3\frac{1}{2}H_2O$ harte gelblichgraue Warzen. — Beim Vermischen der kalt gesättigten Lösung der Metatoluidinsulfosäure mit überschüssigem Bromwasser entsteht ein flockiger Niederschlag von *Tribrommetatoluidin*, welches aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt dünne zerbrechliche, schwach röthliche Nadeln vom Schmelzpunkt 95° bildet. Beim vorsichtigen Sublimiren erhält man es in schneeweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Tribrommetatoluidin ist unlöslich in Natronlauge

Metatoluidin.

Cl, löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser unverändert wieder fällbar. — Die Metatoluidinsulfosäure auf die bekannte Weise durch Diazoirung und Kochen kohol in die Sulfotoluolsäure, diese in das Chlorid und in ein Amid übergeführt, welches aus Wasser krystall- len Schmelzpunkt 154 bis 155°, aus Alkohol krystallisirt schmelzpunkt 161° besaß, also das Amid der Orthosulfosäure, womit bewiesen war, daß die ursprüngliche Säure keine als Metaamidoorthosulfotoluolsäure sein konnte. — Das wasser und die Mutterlaugen der Metatoluidinmonesulfosäure wurden nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlensaures Barytwasser destillirt, wobei sehr wenig Metatoluidin abging, der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt und das Wasser eingedampft. Es schied sich saures metatoluidindisulfosäure $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba}$, $12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$? aus; feine weiße verunreinigt. Das Bleisalz $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2\text{Pb}$, $2\text{H}_2\text{O}$ wurde in gelblichweißen Krusten erhalten. Die freie Disulfosäure konnte ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht rein dargestellt werden.

Rosenzweig giebt ferner eine Verbesserung der von Rosenzweig (1) angegebenen quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin an. Da nach ihm das Ende der Paratoluidinlösung (die vollkommene Ausfällung der Paraverbindung in der Lösung) nicht immer deutlich sichtbar ist, so giebt man ein Stückchen Lackmuspapier zur ätherischen Lösung, welches, wenn das Paratoluidin ausgefällt ist, auf weiteren Zusatz von Oxalsäure roth gefärbt wird, da oxals. Orthotoluidin auf blaues Lackmuspapier einwirkt. Genauer noch als diese Methode ist die folgende: Man setzt mehr Oxalsäure zu als zur Ausfällung des Paratoluidins nöthig ist, filtrirt vom ausgeschiedenen oxals. Paratoluidin ab, wäscht mit Aether nach, verdunstet, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt die Oxalsäure mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlösung. Die Differenz zwischen der gefundenen und der ange-

wandten Menge giebt die vom Paratoluidin gebundene Quantität Säure an.

Eugen Demole (1) hat das dem Oxäthenanilin (2) homologe *Oxäthentoluidin* dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen Aethylenoxyd und Paratoluidin auf 100° in einem verschlossenen Kolben. Durch fractionirte Destillation der entstandenen Flüssigkeit scheidet man ein bei 286 bis 288° siedendes krystallisirendes Product von der Formel : $C_9H_{11}NO$ (Oxäthentoluidin) ab. Die Krystalle stellen weiße seideartige, dicht gedrängte Büschel dar, schmelzen bei 37° und besitzen stark basische Eigenschaften; färben sich am Lichte gelb; sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sowie in Wasser. Das Chlorhydrat dieser Base ist zerfließlich; das Platinsalz bildet hellbraune, nicht sehr regelmässig ausgebildete Krystalle, die mit Wasser und Alkohol, ohne dass Zersetzung eintritt, gekocht werden können, welches Verhalten sie von dem entsprechenden Oxäthenanilinchlorid-Platinchlorid unterscheidet; das Oxäthentoluidinoxalat wird in kleinen prismatischen Krystallen oder weißen Büscheln erhalten; das saure Sulfat krystallisirt in farblosen Prismen. Oxäthentoluidin giebt mit Jodmethyl zu gleichen Molekülen auf 50° im geschlossenen Rohr erwärmt *Methyloxäthentoluidin*, eine nicht krystallirende Flüssigkeit von angenehmem Geruch; das Platinsalz besteht aus rothbraunen, sehr zerbrechlichen Büscheln. Beim weiteren Erhitzen der monomethylirten Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhält man ein flüssiges, nicht krystallirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches, in Aether dagegen unlösliches Jodür, welches an Silberoxyd Jod abgiebt unter Bildung einer starken Base. Die Analyse des Platinsalzes dieser Base (rubinrothe, sehr glänzende und harte warzenförmige Krystalle) wies auf die Formel : $C_{12}H_{16}N_2O_2PtCl_6$, d. h. : *Dimethyltolylloxäthenammoniumchlorid-Platinchlorid*. — Mit Goldchlorid erhält man prächtige gelbe,

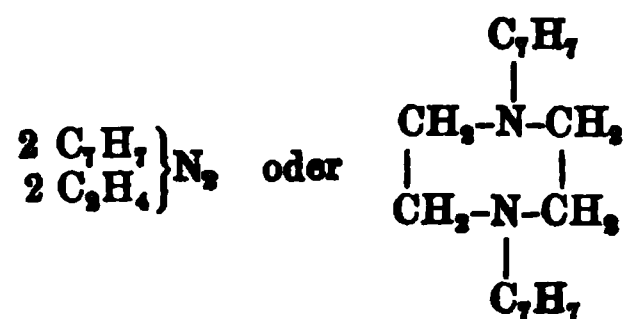
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 635; Ann. Chem. **173**, 123; N. Arch. ph. nat. **40**, 281. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1024.

sehr zarte Büschel. — *Dioxäthentoluidin* $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{OH} \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{OH} \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right\} \text{N}$ entsteht

als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxäthentoluidins. Es ist eine farblose, sehr dicke, nicht krystallisirende und unzersetzt bei 338 bis 340° siedende Flüssigkeit; sie bräunt sich an der Luft ziemlich schnell; in Alkohol ist sie weniger löslich, als das Oxäthentoluidin. Ihr Platinsalz besteht aus glänzenden ockerfarbenen Flittern und ist in Alkohol viel löslicher wie die entsprechende Oxäthentoluidinverbindung. — Erhitzt man Oxäthentoluidin für sich unter Luftzutritt 2 bis 3 Stunden auf 280°, so bilden sich unter Wasseraustritt kleine Mengen des sauerstofffreien Körpers $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ [*Vinytoluidin* von Wurtz (1)]; in Alkohol äußerst unlöslich; krystallisirt aus Benzol in perlmutterglänzenden, wenig regelmäßigen Krystallen; Schmelzpunkt 189 bis 190°. Dieselbe Verbindung entsteht durch Destillation des Oxäthentoluidinoxalats, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxäthentoluidins (das gegen 360° übergehende Product). In letzterem Falle enthält die Verbindung eine bei 155 bis 160° schmelzende Substanz, deren chemische Natur noch aufgeklärt werden soll, beigemischt; diese besitzt stark basische Eigenschaften und liefert ein in Nadeln krystallisirendes salzs. Salz. Vinytoluidin giebt mit Jodmethyl auf 100° erhitzt eine aus Alkohol in prachtvollen dunkelrothen Krystallen anschliessende Verbindung von der Formel: $\frac{2}{2} \frac{\text{C}_7\text{H}_7}{\text{C}_7\text{H}_7} \left\{ \text{N}_2\text{CH}_3\text{J} \right.$, deren Pulver fast farblos erscheint. Sie wird durch Kali nicht zerlegt, wohl aber durch feuchtes Silberoxyd unter Abscheidung von AgJ und Bildung einer sehr starken Base. Als niederes Homologes zu dieser Verbindung ist das von A. W. Hoffmann (2) erhaltene Jodid: $\frac{2}{2} \frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_6\text{H}_5} \left\{ \text{N}_2\text{CH}_3\text{J} \right.$ zu betrachten. Das Verhalten des Vinytoluidins gegen Jodmethyl veranlaßt

(1) Compt. rend. 68, 1504; Jahresber. f. 1869, 662. — (2) Jahresber. f. 1858, 354.

Demole, für es die Constitution eines tertiären Diamins (*Ditolyl-diäthendiamins*) :



anzunehmen. Danach kommt dem Oxäthentoluidin selbst die

Strukturformel: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7 \end{array}$ zu, nach der das Radical $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \swarrow \\ \text{NH} \end{array}$

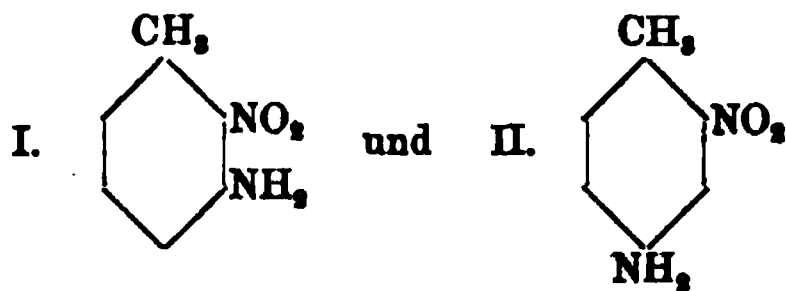
eine Hydroxylgruppe des Glycols ersetzt (1).

H. Hübner und A. Engelbrecht (2) machten Mittheilung über Parachloramidotoluole. *α-Parachloramidotoluol* stellt zarte farblose Krystallflocken dar, die in Wasser unlöslich sind, mit dessen Dämpfen destilliren und bei 28 bis 29° schmelzen. Das schwefels. Salz besteht aus kleinen zarten Nadeln; das salzs. bildet derbe platte Krystalle. *α-Parachloracetamidotoluol* bildet Blättchen vom Schmelzp. 139 bis 140°. *β-Parachloramidotoluol* (aus dem bei 34 bis 35° schmelzenden Parachlornitrotoluol) krystallisirt in Blättchen, welche bei 18° schmelzen. Das schwefels. und das salzs. Salz krystallisiren in Blättern, die *Acetverbindung* in langen farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 130 bis 131°).

Nach E. A. Grete (3) läßt sich aus dem bei Behandlung von Metabromtoluol mit Salpetersäure entstehenden Gemisch von Nitroproducten (4) ein flüssiges und mit Wasserdämpfen flüchtiges *Metabromtoluidin* darstellen. Das *schwefels. Salz* krystallisirt in Blättchen oder sechsseitigen Säulen, das *salpeters. Salz* in sechsseitigen Säulen oder Tafeln, das *oxals. Salz* in Nadeln, das *salzs. Salz* in sehr löslichen salmiakähnlichen verzweigten Nadeln. Das *Metabromacettoluidin* scheidet sich aus Wasser in farblosen asbestartigen Nadeln aus und schmilzt bei 156°.

(1) Das zu Seinen Versuchen verwandte Aethylenoxyd stellte Demole durch Zersetzung von Acetochlorhydrin (Chloracetin) mit reinem Kalihydrat dar; vgl. Ann. Chem. 133, 125. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 797. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 796. — (4) Dieser Bericht S. 382.

H. Limpricht und O. Cunerth (1) berichteten über ein neues *Nitrotoluidin* aus flüssigem Dinitrotoluol. Flüssiges Dinitrotoluol (aus flüssigem Orthonitrotoluol) wurde mit Schwefelammonium in Nitrotoluidin, dieses in die Benzoylverbindung übergeführt und letztere durch häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von der bei Weitem schwerer löslichen, noch beigemengten Benzoylverbindung des Orthonitroparatoluidins (Schmelzp. 168°) befreit. Das so gereinigte *Benzoylnitrotoluidin* krystallisirt in kleinen gelben Nadeln (Schmelzp. 145 bis 146°). Das daraus abgeschiedene Nitrotoluidin bildet lange hellgelbe Nadeln, welche bei 94·5° schmelzen und mit Essigsäureanhydrid ein in farblosen Prismen krystallisirendes *Acetnitrotoluid* liefern (Schmelzp. 155·5°). Dieses Nitrotoluidin giebt mit salpetriger Säure ein nicht erstarrendes flüssiges Nitrotoluol, welches mit Zinn und Salzsäure in Orthotoluidin übergeht. In dem flüssigen Dinitrotoluol und dem daraus abgeleiteten Nitrotoluidin nimmt aber die eine Gruppe NO₂ die Orthostelle ein. Für die andere Gruppe NO₂ oder für das NH₂ im Nitrotoluidin bleibt dann nur noch die Stelle 5 oder 6 übrig, denn die Nitrotoluidine :



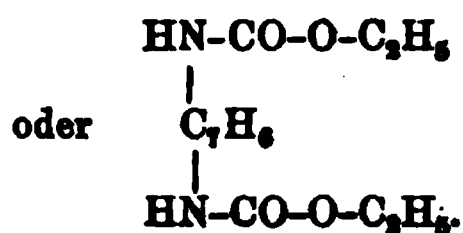
sind schon bekannt und besitzen ganz andere Eigenschaften, als das oben beschriebene Nitrotoluidin. — Das flüssige Dinitrotoluol gab mit Sn und HCl ein von allen bereits bekannten isomeren Verbindungen wesentlich verschiedenes *Toluyldiamin*. — Zu ergänzen ist hier noch, daß das oben erwähnte, bei 155·5° schmelzende Acetnitrotoluid durch rauchende Salpetersäure in der Kälte nicht weiter nitriert wird, beim Erhitzen damit aber völlige Zersetzung erleidet. — Die *Benzoylverbindung des bei 78° schmelzenden Orthonitroparatoluidins* krystallisirt aus Alkohol

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 643; Ann. Chem. Pharm. 173, 221.

in langen glänzenden Nadeln (Schmelzp. 168°); *Benzoyldinitrotoluidin* bildet flache rhombische Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol (Schmelzp. 203°); die *Acetylverbindung* bildet (aus heißem Wasser) farblose seideglänzende Nadeln (Schmelzp. 160°).

Paul Wagner (1) hat Seine (2) Versuche über das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien noch auf das beim Nitriren von Acetoluidid sich bildende *Mononitroacettoluidid*, sowie auf das gleichzeitig hierbei entstehende *Dinitroacettoluidid* ausgedehnt. Letzteres muß erst mit alkoholischem Ammon bei 160 bis 180° in Dinitrotoluidin übergeführt werden. Mit schwacher Natronlauge im Sieden erhalten wird nun dasselbe mit großer Leichtigkeit unter Ammoniakentwicklung in *Dinitrokresol* (gelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 83.5°) verwandelt, welches identisch ist mit den kürzlich von Wichelhaus erhaltenen Dinitrokresolen (3). Mononitroacettoluidid kann direct durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Natronlauge in *Mononitrokresol* übergeführt werden. Die Reindarstellung des *Nitrokresols* gelingt leicht durch Destillation desselben im Dampfstrom. Das Mononitrokresol ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Die Krystalle bestehen aus gelben abgeplatteten Nadeln (Schmelzp. 33.5°). Die aus Tri- und Dinitrotoluol erhaltenen Di- und Mononitrotoluidine geben mit Natronlauge gekocht keine Phenole resp. Kresole.

Robert Lussy (4) hat einige *Toluylendiaminderivate* dargestellt. *Toluylenurethan* entsteht durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Toluylendiamin :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 535. — (2) Dieser Bericht S. 758. — (3) Dieser Bericht S. 479. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1263.

Nach beendigter, unter starker Erwärmung vor sich gehender Reaction löst man das Ganze in Wasser, aus welcher Lösung sich die Verbindung schön krystallisirt ausscheidet und nun durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden kann. Toluylenurethan krystallisirt in blendend weissen, seideartig glänzenden Nadeln (Schmelzp. 137°). Bei der Destillation für sich geht der grösste Theil unverändert über, daneben spaltet sich aber unter Entwicklung des charakteristischen Geruches der Cyanate ein

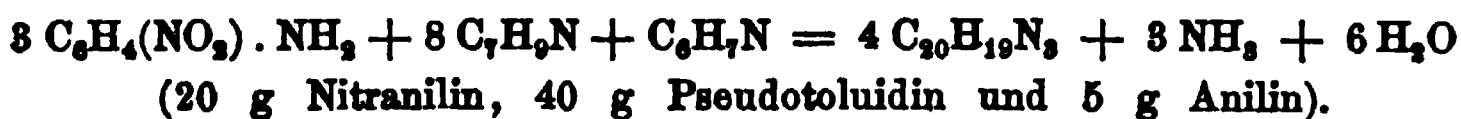
N-CO
|
C₇H₆
|
N-CO

anderer Theil in Toluylencyanat und Alkohol. Mit Phos-

phorsäureanhydrid erhält man aus Toluylenurethan eine öartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem furchtbaren, die Augen zu Thränen reizenden Geruch der Cyanate. Mit Aether in Berührung gebracht wird diese in kurzer Zeit fest und scheint demnach gleich vielen anderen Cyanaten einer Polymerisation zu unterliegen. *Toluylen-sulfoharnstoff* entsteht, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von schwefels. Toluylendiamin mit einer Lösung der entsprechenden Menge von Kaliumsulfocyanat in der Wärme vermischt. Man dampft nun auf dem Wasserbade ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol, reinigt das Filtrat mit Thierkohle und erhält alsdann eine Krystallisation von grossen durchsichtigen Prismen, die leicht löslich in Wasser sind und mit Eisenchlorid die Rhodanreaction geben. Es bildet sich also zunächst das *schwefelcyanwasserstoffsäure Toluylendiamin*. Dieses Salz verwandelt sich aber schon nach kurzer Zeit und zwar ohne jede Erwärmung von selbst in Toluylen-sulfoharnstoff, so daß also hier die interessante Thatsache einer Wanderung der Atome im Molekül bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt. Der neugebildete Körper ist in kaltem und heissem Wasser und auch in Aether ganz unlöslich, in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich, dagegen ziemlich leicht in heissem Eisessig, woraus er durch Wasser als weisses Krystallpulver gefällt wird (Schmelzp. 218°).

N. Bibanow (1) stellte eine Reihe von Versuchen zur *Fuchsinbereitung* an behufs Vervollkommnung der Darstellung dieses Farbstoffes in nicht giftigem Zustand. Im Wesentlichen basiert Seine Methode auf einer Schmelze der Anilin-Toluidinchlorzinkdoppelsalze mit Anilinnitrat; bezüglich der Details sei auf die citirten Abhandlungen verwiesen.

Fuchsin stellte N. Bibanow (2) durch Zusammenschmelzen von Nitranilin (aus Acetanilid) und Anilintoluidin dar unter Zugrundelegung der Gleichung :



Der Farbstoff wurde in bekannter Weise aus der Schmelze extrahirt; Seide färbte sich damit hinreichend schön. Die Ausbeute an Fuchsin ist nicht gerade beträchtlich; die Bildung des Farbstoffes erscheint aber deshalb von Interesse, insofern sich die Formel des Nitranilins nur durch ein Minus von H_2O von der Formel des Anilinnitrats ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$) unterscheidet.

G. Vascà-Lanza (3) hat *Aethyljodid* mit *Tribenzylamin* im Salzwasserbade erhitzt und ein in Alkohol lösliches, bei 190° schmelzendes, krystallisirtes Jodür erhalten, welches mit Silberoxyd behandelt wieder in seine Componenten zerfällt.

Im Anschluß an die Arbeiten von Schiff (4) über die Einwirkung der Aldehyde auf Amine und Amide berichtete G. Papasogli (5) über Aldehydderivate des Naphtylamins. Versetzt man eine überschüssige, schweflige Säure enthaltende warme wässerige Lösung von Naphtylaminsulfit (6) vorsichtig mit Benzaldehyd, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit baumförmig vereinigte Blättchen einer neuen Aldehydverbindung.

(1) Monit. scientif. [3] 4, 923; Dingl. pol. J. 213, 229. — (2) Monit. scientif. [3] 4, 925. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 82 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1864, 412. — (5) Ann. Chem. Pharm. 171, 137. — (6) Diese Verbindung (ein Polysulfit) entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in warmes (circa 50°) Naphtylamin suspendirt enthaltendes Wasser. Rosettenförmig vereinigte perlmutterglänzende Blätter. Verliert an der Luft getrocknet alle schweflige Säure, unter Zurücklassung völlig farblosen Naphtylamins.

Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Nach der Analyse ist die Verbindung ein *Naphtylaminbenzoyldisulfit* $C_{10}H_9N \cdot SH_2O_3 \cdot C_7H_5O$. Erwärmt verwandelt sich dasselbe unter Ausstossung von Wasserdampf und schwefliger Säure in ein leicht schmelzbares Harz, welches, öfter in Aether gelöst und mit gewässertem Weingeist wieder daraus gefällt, schliesslich ein anscheinend krystallinisches hellgelbes Pulver von der Formel $N \begin{smallmatrix} \swarrow C_7H_5 \\ \searrow C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$ liefert. Löslich in absolutem Alkohol; giebt keine Salze und kein Chloroplatinat. Aehnlich dem Benzaldehyd verhalten sich gegen Naphtylaminsulfit Cumin-, Anis-, Cinamyl- und Salicyl-Aldehyd; die betreffenden Derivate sind sämmtlich krystallisirt. Weniger angenehm und sicher wirken die Fettsäurealdehyde; die Endproducte sind in der Regel weiche, erst allmählich erhärtende Harze, vermengt mit grossen Mengen amidartiger Körper. Die Verbindung $N \begin{smallmatrix} \swarrow C_7H_{14} \\ \searrow C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$ entsteht durch directe Einwirkung von Oenanthol auf eine Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether, wobei sich reichlich Wasser abscheidet.

Paul Wagner (1) hat die Andreoni-Biedermannsche Reaction, Ueberführung der Amidogruppe in die Hydroxylgruppe durch Kochen von Aminen mit Alkalien, auf isomere Nitramine ausgedehnt und gefunden, dass hierbei ein ganz ungleiches Verhalten derselben stattfindet. Das vom Dinitronaphtalin abgeleitete *Nitronaphtylamin* entwickelt selbst beim längeren Kochen mit concentrirter Natronlauge nicht eine Spur von Ammoniak im Gegensatz zu dem durch Nitriren von Acetnaphtylamin erhaltenen, welches sich dadurch mit Leichtigkeit in Nitronaphtol überführen lässt (2). Ein gleiches gesetzmässiges Verhalten kommt den beiden isomeren Nitraniliden zu. *Nitracetanilid* sowie das daraus erhaltene *Nitranilin* geben mit concentrirter Natronlauge gekocht unter reichlicher Ammoniakent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 76; vgl. auch diesen Bericht S. 755. —

(2) Jahresber. f. 1873, 441.

wicklung das bei 114° schmelzende Nitrophenol (Fritsche 110°), während das aus Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin damit auf keine Weise in das entsprechende isomere Nitrophenol umgewandelt werden konnte.

C. Liebermann und Aug. Dittler (1) haben gefunden, daß beim Behandeln von Acetnaphtalin mit Salpetersäure in Eisessiglösung drei *isomere Nitroacetnaphtalide* gebildet werden; davon scheiden sich zwei, das α - und β -Nitroacetnaphtalid, nach der Reaction freiwillig ab, während das dritte, das γ -Nitroacetnaphtalid, in Lösung verbleibt. α - und β -Nitroacetnaphtalid sind durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren kaum von einander zu trennen; nur dann erreicht man eine wenigstens annähernde Scheidung beider, wenn man die durch langsames Krystallisiren erhaltenen Krystallansätze einem Schlämmproceß unterwirft, wobei die derberen, citrongelben, säulenartigen Krystalle der β -Verbindung zurückbleiben. Die α -Verbindung tritt in helleren nadelförmigen Formen auf. Die derberen Krystalle sind außerdem in Alkohol und Eisessig etwas schwerer löslich als die Nadeln; im Uebrigen gleichen sich beide Verbindungen ungemein. Beide Isomere besitzen den Schmelzp. 171°; beide gleichen sich auch darin, daß sie mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung gekocht ein Nitronaphtylamin und mit Natronlauge anhaltend gekocht ein Nitrophenol liefern. Die beiden isomeren *Nitronaphtylamine* bilden orangegelbe Nadeln und sind einander sehr ähnlich. Die α -Verbindung bildet sich immer in vorwiegender Menge; sie schmilzt bei 191° und ist die schwerer lösliche Verbindung. Sie wurde schon früher von Liebermann und Dittler im Zustande vollkommenster Reinheit gewonnen (2). β -Nitronaphtylamin schmilzt bei ca. 158 bis 159°, doch konnte es nicht absolut frei von dem isomeren erhalten werden. α -Nitronaphtol krystallisirt in citrongelben haarförmigen Nadeln vom Schmelzp. 164°; scheidet sich am besten beim Erkalten seiner

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 240. — (2) Jahresber. f. 1878, 715.

mit Wasser bis zur Trübung versetzten kochenden alkoholischen Lösung aus. Das von Dusart aus Nitronaphtalin durch Natronkalk dargestellte Nitronaphtol ist mit α -Nitronaphtol identisch (Darmstädter und Nathan (1) geben den Schmelzp. zu niedrig an : 151 bis 152°). — β -Nitronaphtol ist in Alkohol viel schwerer löslich und krystallisirt in isolirten, viel dickeren Nadeln vom Schmelzp. 128°. Baryt- und Natronsalz sind in Wasser gleichfalls schwerer löslich als dieselben Salze der α -Verbindung. In diesen beiden Nitronaphtolen tritt die Isomerie am schärfsten zu Tage. Beide werden mit Sn und HCl in *Amidonaphtole* übergeführt. Salzs. Amidonaphtol krystallisirt in weissen Nadeln oder lang gestreckten Blättchen. Beim Erwärmen mit wässerigen Lösungen von Eisenchlorid und Brom erhält man daraus Naphtochinon. Chlorkalk giebt dieselbe Reaction im Zusammenhang mit der Bildung von Azonaphtolen (2). Leitet man durch in Salpetersäure suspendirtes salzs. α -Amidonaphtol salpetrige Säure, so geht fast Alles in Lösung und diese liefert mit Wasser gekocht fast quantitativ Naphtochinon. Alle diese Reactionen zeigen die Zusammengehörigkeit der α -Reihe mit dem Naphtochinon. Zur weiteren Sicherstellung dieser That- sache führten Liebermann und Dittler noch die beiden isomeren *Dinitronaphtaline* von 167 resp. 214° Schmelzpunkt in salzsaure Naphtylendiamine über und kochten deren wässerige Lösung mit verdünnter Chromsäure. Es wurde keine Spur von Naphtochinon gebildet; ein indirecter Beweis also dafür, daß sich in der That in dem früher von Ihnen (3) beschriebenen Naphtylendiamin die Amidgruppen in der gegenseitigen Stellung der Sauerstoffatome im Naphtochinon befinden. — Salzs. β -Amidonaphtol krystallisirt in weissen breiteren Blättchen; in Wasser und Salzsäure schwer löslich; giebt mit Bromwasser, Eisenchlorid und Chlorkalk kein Naphtochinon; salpetrige Säure verwandelt es grossentheils in ein Harz, beim nachherigen Kochen

(1) Jahresber. f. 1870, 562. — (2) Jahresber. f. 1873, 726. — (3) Jahresber. f. 1878, 716.

mit Wasser entsteht auch kein Naphtochinon. — β -Nitronaphtylamin läßt sich nicht wie die α -Verbindung (1) durch Behandlung mit salpetriger Säure und nachheriges Kochen mit Alkohol in das entsprechende isomere Nitronaphtalin überführen. Die Hauptmenge bleibt beim Einleiten von salpetriger Säure ungelöst und bildet aus Alkohol krystallisirbare hellgelbe, bei 199° schmelzende Nadeln einer Diazoverbindung von der muthmaßlichen Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})_2]_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}$, welche beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung β -Nitronaphtol liefert. — Das zu Anfang erwähnte γ -Nitroacetnaphtalid schmilzt bei 189° und krystallisirt in langen Nadeln. Es giebt genau dieselben Derivate wie die α -Verbindung. Da diese bei 189° schmelzende Verbindung kein in irgend einer Art verunreinigtes Nitronaphtylamin ist, sondern ein wirkliches Nitroacetnaphtalid vorstellt, was wiederholte Analysen bewiesen, so muß die Lösung dieses augenblicklich nur durch Umlagerung erklärbaren Widerspruchs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

H. Hübner und P. Ebell (2) machten Mittheilungen über *Mononitrobenzonaphtylamide*. Benzoylnaphtylamid konnte durch einfaches Zusammenschmelzen von Naphtylamin und Benzoösäure nicht erhalten werden; es bildete sich aber rasch und sicher beim Erhitzen der Amidobase mit Benzoylchlorid (3). Benznaphtylamid krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 156° schmelzenden Nadeln. Diefes Amid wurde in kleinen Mengen nitriert (4) und die mit Wasser ausgefällte, gewaschene und völlig getrocknete Nitroverbindung mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, wobei sich ein Theil mit röthlich-gelber Farbe löste, während ein schwer löslicher hellgelber Rückstand ungelöst blieb. Diese beiden verschieden löslichen Theile für sich umkrystallisirt gaben schließlichsicher zwei, vielleicht sogar drei

. (1) Jahresber. f. 1873, 715. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1817. — (3) Jahresber. f. 1862, 856. — (4) Beim Nitriren einer kleinen Menge Benznaphtylamid unter Erwärmung entstand eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 252° . Der Analyse nach wahrscheinlich ein *Nitronaphtylamin*.

isomere Nitrobenzoylnaphtylamide. α -Nitrobenzonaphtylamid krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 224° schmelzenden Prismen. β -Nitrobenzonaphtylamid bildet nach mühsamer Reinigung Säulen von schön gelber Farbe und bedeutendem Glanz. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzp. 174 bis 176° . — α -Nitrobenzonaphtylamid giebt beim Amidiren mit Sn und HCl α -Amidobenzonaphtylamid, welches aus Alkohol in bei 186° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das salzs. Salz bildet feine farblose mikroskopische, schwer in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; das schwefels. Salz federartig vereinigte sehr kleine Krystalle; das salpeters. Salz scheidet sich in unansehnlichen, in Wasser wenig löslichen Krystallwarzen ab und das oxals. Salz besteht aus federartig vereinigten kleinen Krystallen, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. — Das salzs. Salz von Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin $C_{10}H_8N.NH.C_6H_5O$ entsteht direct beim Amidiren von β -Nitrobenzonaphtylamid mit Sn und HCl (unter Zusatz von Alkohol). Die freie Base ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und beim Erhitzen flüchtig. Sie bildet gelbe, bei 210° schmelzende Krystalle. Das salzs. Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen mikroskopischen Nadeln; das schwefels. Salz ist leichter löslich und wird in warzenförmigen Gebilden erhalten; das salpeters. Salz bildet lange gelbe Nadeln.

A. de Aguiar (1) hat das Verhalten und die Eigenschaften des α - und β -Diamidonaphtalins (von Ihm aus den correspondirenden Dinitroverbindungen durch Reduction mit Jodphosphor dargestellt) in sehr eingehender Weise beschrieben. Unter Verweisung auf die Originalabhandlung sei hier nur erwähnt, daß bei der Einwirkung von Oxalsäure-Aethyläther auf β -Diamidonaphtalin β -Aethylnaphten-

oxamid $C_{10}H_8(C_2H_5) \begin{array}{l} \diagup NH-CO \\ | \\ \diagdown NH-CO \end{array}$ erzeugt wird; α -Diamidonaph-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 306.

talin verhält sich dieser Reaction gegenüber ganz anders. Ein recht ungleiches und verschiedenes Verhalten zeigen auch beide Naphtalinbasen gegen salpetrige Säure resp. salpetrigsaures Kali; die α -Base giebt damit unter allen Verhältnissen immer einen braunschwarzen, in Flocken sich absetzenden Körper, während die β -Base ihrerseits ein wohlcharakterisiertes, schön krystallisirendes *Diazodiamidonaphtalin* $C_{10}H_7N_3 = C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix}\rangle N$ liefert.

G. Schultz (1) sowie A. Osten (2) haben *Amidodiphenyl* $C_6H_5-C_6H_4(NH_2)$ dargestellt durch Reduction von Mononitrodiphenyl (3) mit Zinn und Salzsäure. Es bildet farblose, bei 49° schmelzende Blättchen, löst sich schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es scheint identisch zu sein mit dem von Hofmann (4) beschriebenen Xenylamin (Martylamin). Die folgenden Salze des Amidodiphenyls hat Osten untersucht. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_9(NH_2), HCl$ bildet kleine farblose Blättchen. Das *schwefels. Salz* $2 C_{12}H_9(NH_2), H_2SO_4$ krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, welche schwer in Wasser löslich sind. Das *salpeters. Salz* $C_{12}H_9(NH_2), HNO_3$ bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser leicht löslich. Das *oxals. Salz* $2 C_{12}H_9(NH_2), C_2H_2O_4$ krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *Platinchloriddoppelsalz* $2 C_{12}H_9(NH_2), PtCl_4 + 2 H_2O$ scheidet sich in gelben glänzenden Blättchen ab, die nach dem Trocknen graugelb sind. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heissem. Das *Acetamidodiphenyl* $C_{12}H_9(NH.C_2H_3O)$ wird durch längeres Kochen von Amidodiphenyl mit Eisessig erhalten. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol lösen und bei 167° schmelzen. — Schultz hat ferner nach den Angaben Fittig's (5) durch Behandlung von Dinitrodiphenyl mit Schwe-

(1) Ann. Chem. **174**, 212; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 52. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 171. — (3) Dieser Bericht S. 404. —

(4) Jahresber. f. 1863, 344. — (5) Jahresber. f. 1862, 418.

felwasserstoff *Amidonitrodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2$ dargestellt. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 198° , während ihn Fittig zu 160° angiebt. Bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Wärme geht das Amidonitrodiphenyl in Benzidin über. Durch Kochen der Lösung in Eisessig mit dem fünf-fachen Gewicht Chromsäure wird es zu Paranitrobenzoësäure (Schmelzp. 234 bis 235°) oxydirt. Bei Zersetzung des aus dem Nitroamidodiphenyl dargestellten Diazoperbromids mit Alkohol entsteht das bei 173° schmelzende Bromnitrodiphenyl (1), welches bei Oxydation mit Chromsäure Parabrombenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liefert. Aus Vorstehendem ergibt sich, daß dieses Amidonitrodiphenyl als Paranitroparaamidodiphenyl zu betrachten ist. — Das *Isoamidonitrodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2$ entsteht bei Behandlung der mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Lösung von Isodinitrodiphenyl (2) mit Schwefelwasserstoff. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Alkohol in kurzen rothen, bei 97 bis 98° schmelzenden Prismen. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze. Das *salzs. Salz* $C_{12}H_8(NO_2)NH_2, HCl$ bildet lange weiße Nadeln. Das aus dem Isoamidonitrodiphenyl durch Zersetzung des Perbromids der Diazoverbindung entstehende Bromnitrodiphenyl ist identisch mit dem aus Bromdiphenyl erhaltenen, bei 65° schmelzenden Nitroderivat (1). Es nimmt daher die Amidogruppe im Isoamidonitrodiphenyl die Parastellung ein. — Das aus Dinitrodiphenyl dargestellte *Diparaamidodiphenyl* erwies sich als identisch mit dem aus Hydrazobenzol erhaltenen *Benzidin* (3). Mit Oxydationsmitteln liefert das Diamidodiphenyl empfindliche Farbenreactionen. Von übermangans. Kalium wird es blau gefärbt; mit Chromsäure liefert es einen schwarzen, mit Chlor einen rothen Körper. In den letzteren werden auch die mit übermangans. Kalium oder mit Chromsäure entstandenen Producte übergeführt. Dieser rothe

(1) Dieser Bericht S. 406. — (2) Dieser Bericht S. 407. — (3) Jahresber. f. 1868, 424.

Körper besitzt das Ansehen des Eisenoxydhydrats, ist in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkohol löslich und liefert bei der Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure eine Säure.

Zur Ergänzung Seiner (1) früheren Versuche über die *Synthese* des *Carbazols* aus Diphenylamin bemerkt C. Gräbe (2), daß sich schon beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin durch ein nicht stark rothglühendes Rohr Carbazol bildet. Die Reaction erstreckt sich jedoch nur auf einen Theil des Diphenylamins und verläuft sonst glatt in der Weise, daß für jedes gebildete Molekül Carbazol entweder 1 Mol. Diphenylamin in Benzol und Anilin, oder für je 2 Carbazolmoleküle 1 Mol. Diphenylamin in Benzol und Ammoniak zerfällt.

Bei der Darstellung des *Safranins* verfährt man nach A. Ott (3) am besten, wenn man auf die Azoverbindungen, welche man durch Einleiten von salpetriger Säure in schweres toluidinhaltiges Anilin (Siedep. 198 bis 200°) erhält, ähnlich wie bei der Fuchsinbereitung, Arsensäure in Syrupform, nur bei niedrigerer Temperatur, einwirken läßt. Die erhaltene Schmelze wird hierauf mit kalkhaltigem Wasser ausgekocht, worin der violette Farbstoff unlöslich ist, filtrirt, etwas übersättigt mit Salzsäure und zur Krystallisation verdampft. Bezüglich der bei der Darstellung des Farbstoffes zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln sei auf die citirten Quellen verwiesen.

Safranin (s. oben), welches neuerdings seiner größeren Wohlfeilheit und Echtheit wegen häufig dem Carthamin (Safloroth) vorgezogen wird, gewinnt man nach R. Böttger (4) leicht chemisch rein durch Behandlung des Handelsproductes mit absolutem Alkohol. Es bildet alsdann ein mit grünlichem Flächenschimmer metallisch glänzendes Pulver von außerordentlich tingirender Eigenschaft. Eine in ihrer Art einzig schöne Farbenwandlung läßt sich wie folgt hervorrufen. Man überschütte einige Partikel des Farbstoffes in einer Porcellan-

(1) Jahresber. f. 1872, 655. — (2) Ann. Chem. 134, 180. — (3) Monit. scientif. [8] 4, 1068; Dingl. pol. J. 214, 425. — (4) N. Rep. Pharm. 23, 181.

schale mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Umrühren mit einem Glasstäbchen; momentan tritt das prachtvollste Blau hervor; setzt man ein oder zwei Tropfen Wasser hinzu, so entsteht ein brillantes Smaragdgrün; bei fortgesetztem abwechselnd tropfenweisem Zusetzen von Schwefelsäure und Wasser entstehen fast sämtliche Spectralfarben in seltener Pracht.

W. Skey (1) beschreibt die Bildung einer Anzahl von *Doppelsalzen der Anilinbasen und des Indigo mit Metallsalzen*. Diese Arbeit schließt sich einer gleichzeitigen Untersuchung der Doppelschwefelcyanide (2) von Fe und Hg, Fe und Au, Hg und Co (Au, Mo) an. Gleichzeitig damit stellte Skey ein in Wasser sehr unlösliches Schwefelcyanplatinanilinsalz dar. Aehnliche Doppelsalze mit Pt und Hg erhält man auch von Mauveïn, Rosanilin u. s. w. — Desgleichen verbindet sich Indigo mit Schwefelcyanplatin(-quecksilber). — Verwiesen sei noch auf die Bildung von Verbindungen der Anilinphosphate mit den Phosphaten der alkalischen Erden, des Eisens und der Thonerde, ferner der Oxalate der Anilinbasen mit den alkalischen Erden u. s. w., sowie auf eine Reihe Doppelsulfide von Anilinbasen mit Metallen.

Chrysenin, eine neue Base, erhält man nach T. L. Phipson (3) durch Behandlung von rohem Chrysen mit verdünnter Salzsäure. Setzt man die Lösung des schwefels. Salzes einige Wochen der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so setzt sich ein dunkel gefärbter Niederschlag zu Boden, die Flüssigkeit fluorescirt nicht mehr und NH_3 fällt nun reines Chrysenin (Analysen davon fehlen) in gelben Flocken von scharfem, bitterem Geschmack.

Nach H. Salkowski (4) bildet das *Paraanisidin* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{NH}_2)$ (5), welches man aus dem Methyläther des bei 114° schmelzenden Nitrophenols durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält, große rhombische Tafeln, die sich an der

(1) Chem. News 30, 33. — (2) Dieser Bericht S. 300. — (3) Chem. News 30, 69. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1009. — (5) Jahresber. f. 1867, 619.

Luft bald bräunen und einen honigartigen Geruch besitzen. Durch Destillation kann es leicht rein erhalten werden. Es erstarrt bei 51 bis 52°, siedet bei 245 bis 246° (Faden ganz im Dampf) und ist mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Die durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefels. oder salpeters. Salzes mit wenig Wasser bereiteten Diazoverbindungen sind sehr beständig. Sie können nicht durch Alkohol und Aether in fester Form abgeschieden werden, aber durch Eindampfen der wässerigen Lösung in gelinder Wärme, Abpressen und Abwaschen mit Aetheralkohol erhält man das *schwefels. Diazoanisol* $C_6H_4(OCH_3)N_2(SO_4H)$ und das *salpeters. Diazoanisol* $C_6H_4(OCH_3)N_2(NO_3)$ rein in farblosen breiten flachen Nadeln, welche sich bei längerer Aufbewahrung schwach bräunen; nur das salpeters. Salz explodirt durch Schlag. Bei Zersetzung durch Wasser liefern sie Hydrochinon (1). — Salkowski hat ferner das Paraanisidin in *Anissäure* übergeführt. Das Paraanisidin verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff sehr leicht beim Zusammenreiben, indem zuerst eine flüssige Masse entsteht, die plötzlich fest wird. Die Addition in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auszuführen ist weniger vortheilhaft, da dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung vorwiegend *Anisolsulfoharnstoff* $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CS$ entsteht, dessen Bildung sich auch bei dem ersteren Verfahren nicht ganz vermeiden läßt. Er scheidet sich beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit alkoholischer Jodlösung, von der jedoch bis zum Auftreten von freiem Jod nicht annähernd die theoretische Menge verbraucht wird, neben Schwefel aus. Von diesem wird er durch Schwefelkohlenstoff getrennt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine seideglänzende, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Blättchen, die bei etwa 185° schmelzen. Aus der von dem ausgeschiedenen Schwefel und Anisolsulfoharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein dunkel gefärbtes

(1) Dieser Bericht S. 470.

jodhaltiges, für sich nicht unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtiges Oel aus. Beim Einleiten von Wasserdampf in das auf 170 bis 180° erhitzte Oel erhielt Salkowski eine kleine Menge einer gelben, bei etwa 270° siedenden, senfölig riechenden Flüssigkeit, die den von der Formel $C_6H_4(OCH_3)NCS$ verlangten Schwefelgehalt besaß; der größte Theil blieb als dunkles Harz zurück. Beim Erhitzen des rohen Oels mit Kupferpulver auf 200° entstand eine geringe Menge eines Nitrils, das selbst bei nochmaliger Rectification über Kupferpulver nicht schwefelfrei erhalten werden konnte und bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure lieferte, die sich durch den Schmelzp. 176 bis 177° als *Anissäure* erwies.

H. Morse (1) hat *Benzoylamidophenole* dargestellt. Flüch- tiges Nitrophenol (Schmelzp. 45°) giebt nach dem Amidiren mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf 150° erwärmt die Verbindung $C_6H_4.OH.NH.CO.C_6H_5$ (Schmelzp. 103°). Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, oft röthlichen Tafeln oder Säulen, die, besonders beim Erwärmen, einen sehr angenehmen Geruch zeigen. Mit rauchender Salpetersäure entsteht eine dinitrirte Verbindung in dünnen strohgelben, in Alkohol wenig löslichen Nadeln (Schmelzp. 173°). Nach dem Amidiren mit Sn und HCl erhält man daraus das in Blättern anschliessende salzs. Salz einer Base, aus deren wässriger Lösung die freie Base selbst auf Zusatz von Ammoniak in lichtunbeständigen Nadeln herausfällt. Das nicht flüchtige Nitrophenol (Schmelzp. 114°) giebt amidirt, benzoylirt und dann nitirt einen bei 139° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Körper.

P. Wagner (2) hat durch Behandlung von Mononitro- kresol (3) aus Paratoluidin mit Zinn und Salzsäure *Amidokresol* (*Oxytoluidin*) $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)$ dargestellt. Wegen der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1319. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1270. — (3) Dieser Bericht S. 755.

Leichtflüchtigkeit des Nitrokresols verwendet man bei der Darstellung zweckmässig einen Rückflusskühler. Das aus dem salzs. Salz durch Ammoniak abgeschiedene Amidokresol krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Schuppen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung im Vacuum scheidet es sich in grossen, in Folge beginnender Zersetzung röthlich gefärbten Krystallen aus, die nach Messungen von C. Hintze dem rhombischen System angehören. Axenverhältniss : a (Brachyd.) : b (Makrod.) : c = 0.9536 : 1 : 1.6939. Comb. : P. OP. Es ist der Winkel von P : P an der makrodig. Polkante = $95^{\circ}50'$, an der brachyd. Polkante = $100^{\circ}33'$, an der Mittelkante = $135^{\circ}40'$; P : OP = $112^{\circ}10'$. Die Krystalle sind tafelförmig, die Flächen glänzend, aber sehr uneben. Die optische Axenebene ist das Makropinakoid, die erste Mittellinie die Verticale, der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth = $44^{\circ}24'$, für gelb = $44^{\circ}46'$, für grün = $45^{\circ}35'$. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und positiv. Das *salzs. Salz* $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH), HCl$ krystallisirt in langen weissen Nadeln, zersetzt sich in Berührung mit Luft sehr leicht (1), ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Eine Platinchloridverbindung konnte daraus nicht erhalten werden. Uebergiesst man salzs. Amidokresol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so entsteht eine auch in Aetheralkohol leicht lösliche Diazokresolverbindung. Versetzt man die Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich ein dem Platinsalmiak ähnlicher Niederschlag von *salzs. Diazokresolplatinchlorid* $(C_7H_6ON_2, HCl)_2, PtCl_4$ aus. Dieses ist in Wasser ziemlich schwer löslich und liefert bei trockener Destillation ein *Chlorkresol*.

(1) Das Eindampfen der Lösung geschieht daher zweckmässig in einem Strome von Schwefelwasserstoff.

Diaso- und Azoverbindungen.

Von E. Erlenmeyer (1) liegt eine Notiz über die relative *Constitution der Diazoverbindungen* vor und zwar als ein Beitrag zu einer weiteren Ausführung und Unterstützung des bezüglich dieser Frage zuerst von Strecker (2) ausgesprochenen Grundgedankens.

Im Anschluß an eine schon früher gemachte Beobachtung (3), daß die *Diazoverbindungen einiger substituierter Toluole beim Zersetzen mit Wasser* nicht Oxytoluole liefern, sondern substituierte Kohlenwasserstoffe, hat E. Wroblevsky (4) festes Dibromanilin (durch Einwirkung vom Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid erhalten) in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese mit Wasser behandelt. Hierbei entsteht Dibrombenzol, identisch mit dem von Meyer und Stüber (5) beschriebenen, aber keine Spur von Phenol. Das Dibromanilin aus dem festen Dibrombenzol giebt unter gleichen Verhältnissen nur Phenol, das sich nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Wroblevsky hat diesen Körper noch nicht völlig rein erhalten können. — Diazoirtes gechlortes Paratoluidin liefert mit Wasser Metachlortoluol, das beim Oxydiren eine bei 153° schmelzende Säure giebt; Nitrometachlortoluol siedet bei 249° (spec. Gew. 20° = 1.300), krystallisirt selbst bei — 20° nicht und scheint ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen zu sein. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gechlortes Toluidin verlief die Reaction zufälligerweise ziemlich stürmisch und daher erhielt Wroblevsky außer Chlortoluol eine geringe Menge eines gut krystallisirenden, bei 82.5° schmelzenden, sehr stickstoffreichen Körpers. Seine Zusammensetzung ist noch nicht aufgeklärt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1110. — (2) Jahresber. f. 1871, 721. — (3) Ann. Chem. Pharm. 1868, 158. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1061. — (5) Jahresber. f. 1872, 360.

W. Michler (1) hat Seine Untersuchung der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf gewöhnliche Dinitrobenzoessäure entstehenden *Diazoxybenzoessäure* (2) fortgeführt. Alle schon früher mitgetheilten Eigenschaften derselben : tief schwarzbraune Farbe, gänzlicher Mangel an Krystallisationsfähigkeit der freien Säure sowohl wie ihrer Salze und totale Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (desgleichen Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol) konnten wiederholt bestätigt werden. Die aus einer Verbrennung der freien Säure berechnete Formel stimmte mit der früher aus der Analyse des Ag-, Zn- und Ba-Salzes abgeleiteten überein. Durch Kochen mit Natriumamalgam in alkalischer und auch in essigsaurer Lösung, desgleichen durch Schwefelammonium und ähnliche Reductionsmittel wird die Diazoxybenzoessäure nicht merklich weiter verändert; Sn und HCl aber reduciren sie. *Mononitrodiazoxybenzoessäure* bildet sich beim Eintragen der Diazoxybenzoessäure in rauchende Salpetersäure und Digeriren auf dem Wasserbade; amorphe rothbraune, dem Eisenoxydhydrat ähnliche Flocken, unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löslich; ihre Metallsalze bilden schwarze amorphe Niederschläge. Das zur Analyse verwandte Ag-Salz wurde durch fractionirte Fällung gereinigt. Bemerkenswerth bleibt noch, daß die freie Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure nicht reducirt werden kann. Diazoxybenzoessäure geht beim Kochen mit Sn und HCl in die Griefs'sche Diamidobenzoessäure über. Die Diazoxybenzoessäure bildet also nicht nur nach der Formel, sondern auch nach chemischen Reactionen ein Mittelglied zwischen Dinitro- und Diamidobenzoessäure :

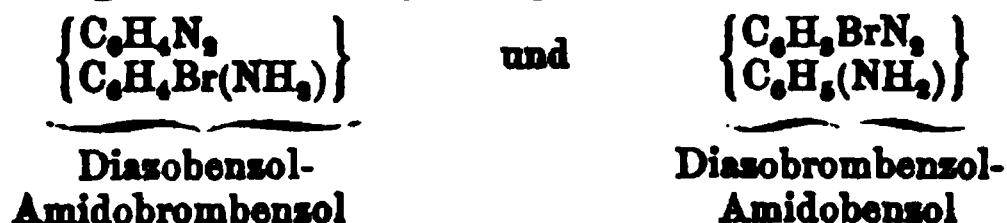


Isodiazoxybenzoessäure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die bei 179° schmelzende Dinitrobenzoessäure (durch

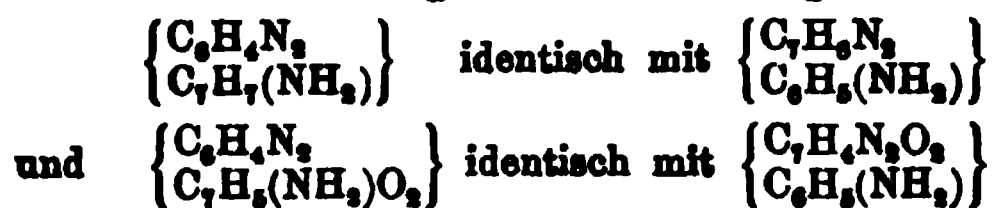
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 420. — (2) Dasselbst 1878, 746.

Oxydation des Dinitrotoluols erhalten). In allen ihren äußeren Eigenschaften zeigt sie gänzliche Uebereinstimmung mit ihrer Isomeren, dagegen ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegen Sn und HCl; während Diazoxybenzoësäure davon leicht zu Diamidbenzoësäure reducirt wird, wirkt Sn und HCl auf die Isoazoxybenzoësäure selbst beim andauernden Kochen gar nicht ein. — Versuche von Michler, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzol und Dinitrotoluol reine, zur Analyse geeignete Verbindungen zu isoliren, sind bislang ohne den erwünschten Erfolg geblieben.

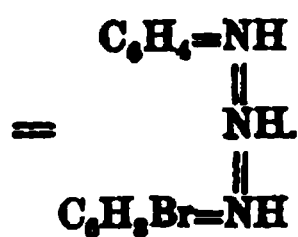
Peter Griefs (1) machte Mittheilungen über die *Constitution der Diazoamidoverbindungen*. Danach sind die von Ihm schon vor längerer Zeit (2) dargestellten zwei Verbindungen :



identisch. Das Gleiche gilt von den folgenden Verbindungen :



Als Typus der rationellen Formeln, nach denen sich Griefs die Diazoamidoverbindungen constituirt denkt, wollen wir hier das Schema der dem Diazobenzolamidobrombenzol angewiesenen Strukturformel wiedergeben :



Nach Schichuzky (3) gehen *Amidoverbindungen* beim Erwärmen mit *Bleioxyd* in *Azoverbindungen* über. Anilin, Paratoluidin und Naphtylamin wurden nach dieser neuen Methode in die entsprechenden Azoverbindungen übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1618. — (2) Jahresber. f. 1864, 432. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1454 (Corresp.).

M. T. Lecco (1) hat durch anhaltendes Erhitzen von *Azodinaphtyldiamin* (2) mit salzs. Paratoluidin unter Abspaltung von Salmiak einen dem *Magdalaroth analogen Farbstoff* von der Formel: $C_{27}H_{21}N_3$ erhalten. Das salzs. Salz dieser Base aus Alkohol umkrystallisirt bildet kleine Nadeln mit metallisch grünem Reflex. Die alkoholische Lösung zeigt die nämliche Fluorescenzerscheinung wie das *Magdalaroth* selbst.

A. Borodin und P. Golubeff (3) berichteten, daß sich bei der Behandlung des *azobenzoës. Silbers* mit *Aethyljodid* zwei Verbindungen bilden. Die eine ist eine Säure von der Formel: $C_{14}H_8(C_2H_5)_2N_2O_4$; diese Säure krystallisirt in weißen Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die zweite daneben entstehende Verbindung krystallisirt in unregelmäßigen Krystallen, die bei 74 bis 76° schmelzen. Sie ist verschieden von dem *Strecker'schen Aether* der Azobenzoësäure. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge liefert sowohl die obige Säure, als auch die bei 74 bis 76° schmelzende Verbindung dieselbe Säure: $C_{14}H_9(C_2H_5)N_2O_4$.

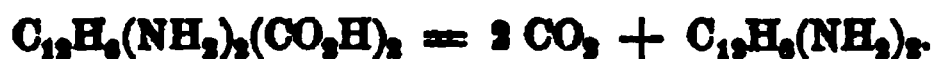
Golubew (4) hat *Dinitroazobenzoësäure* $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$ durch Kochen von frisch gefällter Azobenzoësäure (aus gewöhnlicher Nitrobenzoësäure) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 erhalten. Sie ist krystallisirbar, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem und in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich unter Verpuffung. Auch ihre Salze verpuffen. Die der Alkalien sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Salze des *Baryums*, *Calciums* und *Cadmiums* sind krystallinische Niederschläge. Der *Aethyläther* $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4(C_2H_5)_2$ ist ein fester krystallinischer Körper.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1290. — (2) Lecco erwähnt hier einer Reihe von Vorsichtsmaßregeln, deren Beobachtung zur Gewinnung geeigneter Mengen von Diazoamidonaphtalin erforderlich ist. Auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Azodinaphtyldiamins nicht bei 185° (Perkin), sondern bei 178 bis 175°. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1651 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 487 (Corresp.).

P. Griefs (1) hat durch Reduction der *Azoxybenzoësäure* aus gewöhnlicher (Meta-)Nitrobenzoësäure (2) eine Säure erhalten, welche zu der Hydrazobenzoësäure Strecker's (3) in derselben Beziehung steht wie das Benzidin zum Hydrazobenzol und daher als *Metadiamidodiphenensäure* zu bezeichnen ist. Die *Metazoxybenzoësäure* wird von Zinn und Salzsäure nur bei anhaltendem Kochen reducirt; die entstandene, auf dem gewöhnlichen Wege isolirte Amidosäure wird durch Ausziehen mit heissem Wasser von gleichzeitig gebildeter Amidobenzoësäure befreit und durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Abscheiden aus der durch Kohle entfärbten Lösung mittelst Ammoniak und Essigsäure gereinigt. Sie bildet kurze weisse Nadeln, die selbst in kochendem Wasser und Alkohol sehr schwer und in Aether fast gar nicht löslich sind, lufttrocken der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechen und das Wasser bei 150° verlieren. Das *Silbersalz* $C_{14}H_{10}N_2O_4Ag + H_2O$ (?) fällt als weisser, anfangs amorpher Niederschlag, der sich bald in sternförmig gruppirte Blättchen verwandelt, beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat aus. Es wird erst bei 150° wasserfrei. Die *Salzsäureverbindung* $C_{14}H_{12}N_2O_4, 2HCl$ bildet weisse Säulen, leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und besonders in Salzsäure. Mit *Platinchlorid* giebt dieselbe das schwerlösliche *Doppelsalz* $C_{14}H_{12}N_2O_4, 2HCl, PtCl_4 + 2H_2O$, welches in rhombischen Tafeln oder Prismen, bei schneller Ausscheidung in gelben Warzen krystallisirt und schon bei 105° wasserfrei wird. Dieselbe Säure entsteht auch beim Kochen der isomeren *Hydrazobenzoësäure* mit Salzsäure, wonach die Angabe Strecker's, diese zerfalle hierbei in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure, zu berichtigen ist (dasselbe gilt wahrscheinlich von der entsprechenden Angabe von Reichenbach und Beilstein (4) für die Hydrazodracylsäure). Das Baryumsalz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1609. — (2) Jahresber. f. 1864, 352. — (3) Jahresber. f. 1868, 346. — (4) Jahresber. f. 1864, 344.

der Metadiamidodiphensäure zerfällt bei der Destillation mit Aetzbaryt in Kohlensäure und *Bensidin* :



Die Säure selbst erleidet bei etwa 170° eine noch nicht näher untersuchte Veränderung, indem sie amorph und ganz unlöslich wird, jedoch noch den Charakter einer Amidosäure behält. — Aus der *Orthonitrobenzoësäure* erhielt Griefs auf demselben Wege eine *Orthazoxybenzoësäure* in kleinen weißen rhombischen Prismen, die sich ziemlich leicht in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether und kochendem Wasser lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Schwärzung und Zersetzung. Das *Baryumsalz* $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in weißen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen spießigen Krystallen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird diese Säure zunächst in *Orthazobenzoësäure* und dann in *Orthohydrazobenzoësäure* übergeführt. Letztere wird aus der so erhaltenen Lösung durch Essigsäure als weißer Niederschlag ausgeschieden und krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen länglichen Blättchen oder mikroskopischen Prismen. Sie ist im trockenen Zustande beständig, verwandelt sich aber im feuchten (schneller durch salpetrige Säure) wieder in *Orthazobenzoësäure*. Sie verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Letztere Eigenschaft erlangt sie jedoch beim Kochen mit Salzsäure und die Verbindung des salzs. Salzes mit Platinchlorid, welche unlösliche hellgelbe Nadeln bildet, ist besonders charakteristisch. Die neue Säure wird aus dem salzs. Salz durch Ammoniak und Essigsäure in feinen zeisiggrünen, in kochendem Alkohol und Aether wenig löslichen Nadeln abgeschieden. Sie wurde noch nicht analysirt, ist aber wahrscheinlich *Orthodiamidodiphensäure*.

Nitrile.

H. Schiff (1) veröffentlichte eine übersichtliche, nach einem einheitlichen Princip geordnete Zusammenstellung der *atomisti-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1642.

sehen Formeln der normalen Nitrile, betreffs welcher wir hier auf die citirte Abhandlung verweisen wollen.

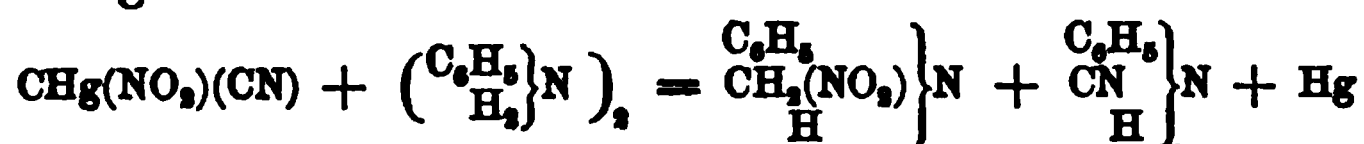
A. Steiner (1) hat *Anilin auf Knallquecksilber* einwirken lassen. Uebergießt man lufttrockenes Knallquecksilber mit Anilin, so ist anfangs keine Einwirkung wahrzunehmen. Allmählich tritt aber diese ein und nimmt schliesslich derartig an Heftigkeit zu, daß der größte Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäße geschleudert wird. Der Rückstand besteht aus Kohle und metallischem Quecksilber. Bei Anwendung größerer Mengen Knallquecksilbers kann sogar Entzündung der Masse erfolgen. Man mäßigt die Reaction leicht durch Verarbeitung von 100 g feuchtem, jedoch abgepresstem Knallquecksilber und 100 g. Anilin (1 Mol. Salz, 3 Mol. Anilin), letzteres verdünnt mit dem gleichen Volum Alkohol. Erst nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde tritt Erwärmung ein; man stellt nun in kaltes Wasser und schüttelt öfters um; sobald die Masse wieder kalt geworden, ist die Reaction beendet. Rechtzeitige und sorgfältige Abkühlung bleibt Hauptbedingung zum mäßigen Verlauf und guten Gelingen der Reaction. Das Reactionsproduct, Quecksilber und eine dem amorphen Phosphor sehr ähnliche Masse, wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak behandelt, um gelöstes Quecksilber abzuscheiden, abermals mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation verdampft. Die sich ausscheidenden schönen Nadeln können mit Thierkohle entfärbt werden. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht in Aether; neutral; Schmelzpunkt 149° ; verbrennt auf Platinblech erhitzt mit hellleuchtender Flamme; giebt mit Chlorkalk in Wasser suspendirt lebhaft Anilinreaction und Geruch nach Chlorpikrin. Nach der Analyse

besitzt sie die Formel : $C_7H_8N_2O_2 = \frac{C_6H_5}{H}CH_2(NO_2) \left\{ N = \text{Anilin}, \right.$

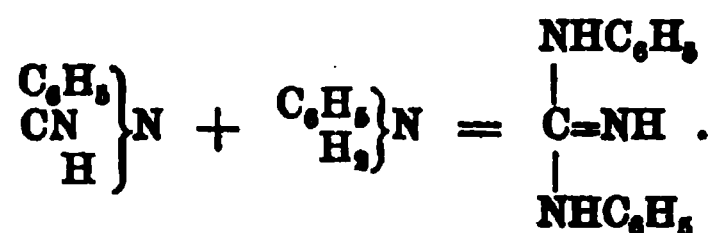
in welchem ein Wasserstoffatom der NH_2 -Gruppe durch Nitro-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1244.

methyl substituiert ist. — Aus den ursprünglichen salzs. Mutterlaugen dieses Körpers, sowie aus dem mit Ammoniak gefällten Quecksilberniederschlag ließ sich noch eine zweite Verbindung isolieren, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des *Diphenylguanidins* besaß. — Nimmt man mit Kekulé an, daß Knallsäure Mononitroacetonitril (Nitrocyanmethyl) ist, so erklärt sich ihre Einwirkung auf Anilin sehr einfach im Sinne folgender Gleichungen :



und

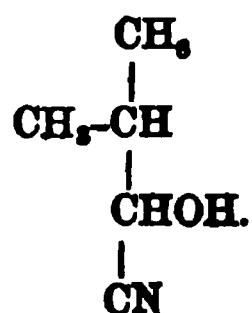


L. Henry (1) hat schon im vorigen Jahre das *Nitril der Aethylglycolsäure* beschrieben, welches Er durch Einwirkung in der Wärme von Phosphorsäureanhydrid auf Aethylglycolsäureamid erhielt und das auch aus dem letzteren mittelst Phosphorpentachlorid gewonnen werden kann. Das Aethylglycolsäurenitril $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{CN}$ ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, von 0.918 spec. Gew. bei 6°, welche nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether und wässriger Salzsäure löslich ist. Es besitzt den Siedepunkt 134 bis 135° bei 750 mm Druck und verbindet sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure zu einem festen krystallinischen Körper, welcher in wasserfreiem Aether unlöslich ist und sich mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt.

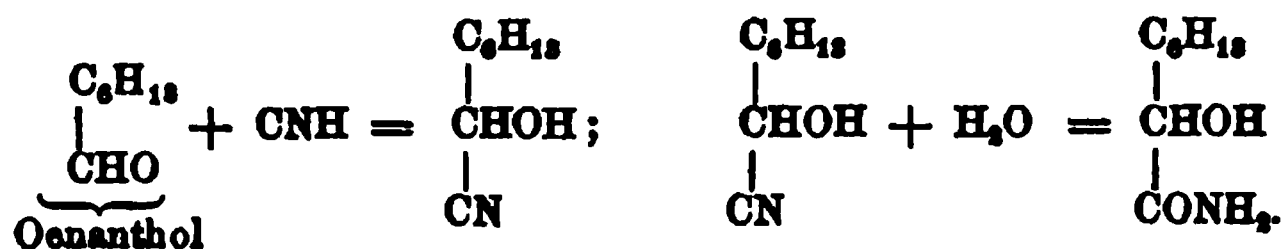
Durch Vereinigung von Blausäure mit Amylaldehyd (aus Gährungsalkohol) erhielten E. Erlenmeyer und O. Sigel (2) ein wahres *Leucinsäurenitril*, das sich sehr wesentlich von dem von Bopp (3) entdeckten sogenannten Leucinsäurenitril unterscheidet. Es ist ein farbloses, eigenartig riechendes Oel, leichter als

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1878, 259. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1109. — (3) Jahresber. f. 1849, 499.

Wasser und darin etwas löslich; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar. Spaltet sich beim Versuch, es zu destilliren, in seine Componenten. An Wasser giebt es keine Blausäure ab, wohl aber an Kalilauge und an Sodalösung. Rauchende Salzsäure zerlegt es glatt in Salmiak und Leucinsäure. Seine Constitution ist :



E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) machten Mittheilungen über das Nitril und das Amid der Hydroxycaprylsäure und das Amid der Amidocaprylsäure (2). Das *Hydroxycaprylsäurenitril* ist leicht rein zu erhalten als eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig löslich in Wasser, schwimmt darauf. Mit rauchender Salzsäure entsteht daraus *Hydroxycaprylsäureamid*. Weiße atlasglänzende Blättchen, die bei 150° schmelzen, in Wasser sehr wenig, leichter löslich in Alkohol und Aether sind. Die Bildung des Nitrils und des Amids vollzieht sich nach folgenden Gleichungen :



Das Nitril der Amidocaprylsäure konnte noch nicht im Zustand vollkommener Reinheit gewonnen werden. Rohes Amidocaprylsäurenitril bildet bei der Behandlung mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach einen Krystallbrei, der beim Uebergießen mit Ammoniak zum größeren Theil in Lösung geht. Aether zieht aus der filtrirten Lösung eine starke Base aus. Beim Ein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1108. — (2) Dieser Bericht weiter unten.

leiten von Kohlensäure in deren wässrige Lösung scheiden sich in Wasser schwer lösliche Krystalle aus, welche *das orthokohlensaure Salz des Amidocaprylsäureamids* zu sein scheinen, wenigstens sprechen dafür die analytischen Daten. Das krystallisirende salzs. Salz giebt kein Platindoppelsalz.

Nach F. v. Dechend (1) erhält man *Selenbenzamid* $C_6H_5-CSe-NH_2$ beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine alkoholische, schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril. Das Selenbenzamid krystallisirt aus Aether in langen glänzend-goldgelben Nadeln. Durch Kochen mit Jod wird der Verbindung Selen entzogen, wodurch ein in Alkohol leicht löslicher Körper entsteht, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $(C_6H_5 \cdot CN)_2Se$ zukommen dürfte.

A. Fricke (2) hat Meta- und Paraamidobenzonitril dargestellt und untersucht. Metanitrobenzoylchlorür wurde durch successive Behandlung mit Ammoniak (Metanitrobenzamid) und Phosphorsäureanhydrid in Metanitrobenzonitril übergeführt. Diefes Nitril gleicht in allen seinen Eigenschaften dem schon bekannten Nitrobenzonitril. Mit Zinn und Eisessig entsteht daraus das Metaamidobenzonitril in langen, bei 52 bis 53° schmelzenden Nadeln. Diese Base wurde schon früher von Griess (3) aus Amidobenzoësäure und Cyan und von Hofmann (4) vom Benzonitril aus erhalten. — *Paranitrobenzonitril*, entsprechend der Metaverbindung dargestellt, ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. Es krystallisirt in bei 147° schmelzenden glänzenden Blättern. *Paraamidobenzonitril* bildet sich bei der Reduction der vorigen Verbindung mit Zinn und Eisessig. Die freie Base krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 110°, welche in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich sind. Das salzs. Salz bildet kleine Nadeln, das salpeters. gelbe Blätter und das schwefels. kleine farblose Nadeln. — Phosphorchlorid wirkte

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1273. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1821. — (3) Jahresber. f. 1868, 710. — (4) Jahresber. f. 1860, 852; f. 1868, 712.

auf Orthonitrobenzoësäure so heftig ein, daß vollständige Verkohlung der Säure eintrat, so daß der Versuch zur Gewinnung eines Orthonitrobenzonitrils unter anderen Verhältnissen wiederholt werden muß.

A. W. Hofmann (1) hat das ätherische *Oel von Tropaeolum majus* (Kapuzinerkresse, der Familie der Tropäolaceen angehörig) einer näheren Untersuchung unterworfen. Die Herstellung des Rohmaterials geschah durch Destillation der Pflanze (Kraut, Blätter und unreifer Samen) mit Wasserdampf, Ausschütteln des Destillats mit Benzol und Abdampfung des letzteren. Das zurückbleibende Oel wurde fractionirt und erwies sich hierbei als ein Gemenge verschiedener Substanzen. Nach einigem Fractioniren geht constant bei 226° (231.9° corr.) die bei Weitem grössere Menge des Tropäolumöls über als farblose, das Licht stark brechende aromatische Flüssigkeit (Vol.-Gew. bei 18° = 1.0146). Mit Natrium erhitzt entwickelt sie reichlich Cyan, mit Kali behandelt Ströme von Ammoniak. Durch Analyse und chemisches Verhalten wurde dieses Oel als das *Nitril der α -Toluylsäure* erkannt, identisch mit der von Cannizzaro (2) durch Kochen von Benzoylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltenen Verbindung. Durch Behandlung des Tropäolumöles mit alkoholischem Kali u. s. w. stellte Hofmann daraus die breiten, bei 76° schmelzenden Blätter der reinen α -Toluylsäure (Phenyllessigsäure) dar.

A. W. Hofmann (3) hat weiter die *chemische Natur des ätherischen Oels der gewöhnlichen Kresse* erforscht (Gartenkresse im Gegensatz zu Brunnenkresse), *Lepidium sativum*, welche wie die Brunnenkresse der Familie der Cruciferen angehört. Die Pflanzen wurden in der Trommsdorff'schen Fabrik in Erfurt (4) unmittelbar nach dem vollständigen Ab-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 518; Berl. Acad. Ber. 1874, 317; Monit. scientif. [3] 4, 570. — (2) Jahresber. f. 1855, 622. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1298. — (4) Das von Hofmann verarbeitete Material

blühen in einem Holzbottich, dem ein Metallhelm aufsaß, mit Wasserdampf destillirt. Da dem Destillat keine Oelschicht aufschwamm, so mußte es mit Benzol ausgeschüttelt werden. 73 Kilo der Pflanze lieferten 84 g nahezu reines Oel. Der Geruch des Lepidiumöls erinnerte lebhaft an den des Tropäolumöls. Drei Vierteltheile des rohen Oels siedeten bei 226.5° und erwiesen sich nach genauerer Prüfung als reines α -Toluylsäurenitril. Somit ist also das ätherische Oel von *Lepidium sativum* identisch mit Tropäolumöl. Bemerkt sei noch, daß sich die Phenylessigsäure auch mit Leichtigkeit durch kurzes Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 200° isoliren liefs.

A. W. Hofmann (1) hat auch das ätherische Oel von *Nasturtium officinale* (gewöhnliche Brunnenkresse, zur Familie der Cruciferen gehörend) untersucht. Das Rohöl mußte hier, da es sich auch nach Zusatz von Kochsalz und Glaubersalz aus dem Destillationswasser nicht abschied, daraus mit den flüchtigsten Theilen des sogenannten Petroleumäthers ausgeschüttelt und sodann zur möglichst vollständigen Verjagung des letzteren schließlic in einem Paraffinbade bis auf 140° erhitzt werden. Der Siedepunkt der durch fractionirte Destillation erhaltenen Flüssigkeit lag bei 253.5° (261° corr.); Vol.-Gew. bei $18^{\circ} = 1.0014$. Analyse und chemisches Verhalten ergaben, daß diese Flüssigkeit das *Nitril der Phenylpropionsäure* war. Durch Schmelzen des Nitrils mit Kali, Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether wurde die freie Phenylpropionsäure in langen, bei 47° schmelzenden Nadeln isolirt. — Schließlic erörtert Hofmann die auf den Geruch der gewöhnlichen Brunnenkresse, sowie den der Kapuzinerkresse sich stützende Vermuthung, ob nicht etwa ursprünglich aromatische Senföle in den Pflanzen vorhanden waren, die erst im Laufe ihrer Verarbeitung durch Entschwefelung in Nitrile übergingen.

an Tropäolum- und Nasturtiumöl war ebenfalls von Trommsdorff berichtet. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 520; Berl. Acad. Ber. 1874, 320; Monit. scientif. [3] 4, 571.

Oscar Doebner (1) hat die *Cyanderivate des Diphenyls* untersucht. Das Diphenyl wurde nach der Methode von Berthelot durch Leiten von Benzoldämpfen durch eine stark glühende, mit Bimssteinstücken gefüllte eiserne Röhre gewonnen. Die Darstellung des *Monocyandiphenyls* geschah von der reinen Diphenylmonosulfosäure aus, deren scharf getrocknetes Kaliumsalz man mit überschüssigem Cyankalium innig gemengt in einem langsamen, wasserfreien CO₂-Strome in Glasröhren vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erhitzt. Das im vorderen Theil der Röhre sich ansammelnde Monocyandiphenyl krystallisirt aus Alkohol in farblosen harten compacten Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 84 bis 85° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. — Das *Dicyandiphenyl* stellt man analog der Monoverbindung aus der Disulfosäure dar (die Reaction verläuft nicht so glatt, wie bei der Monocyandiphenylverbindung). Das Dicyandiphenyl ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und krystallisirt daraus in dünnen farblosen, verästelten Nadeln. Es schmilzt bei 234° und sublimirt ohne Zersetzung in glänzenden sägeförmigen Blättchen.

Cyanamid und Verwandtes.

J. Volhard (2) giebt ein sehr einfaches Verfahren der Darstellung von *Cyanamid aus Sulfoharnstoff* an. Hierzu braucht man nur die wässrige Lösung des Sulfoharnstoffs recht vorsichtig in kleinen Portionen unter Umrühren mit in Wasser aufgeschlämmtem reinem Quecksilberoxyd zu zersetzen. Nach dem Filtriren verdampft man die Flüssigkeit, der ein Tropfen Essigsäure zuzusetzen ist, ruhig auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Erkalten völlig erstarrt. Bei Behandlung

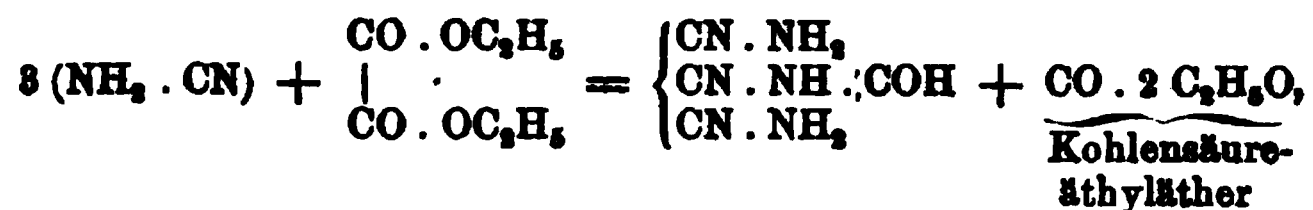
(1) Ann. Chem. Pharm. 188, 109. — (2) J. pr. Chem. [2] 9, 24; N. Rep. Pharm. 33, 164.

des Rückstandes mit wenig absolutem Aether hinterbleibt nur eine kleine Menge Dicyandiamid neben etwas flockigem Gerinsel; die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten reines Cyanamid. Aus 30 g Sulfoharnstoff wurden so in verschiedenen Proben 8 bis 10.5 g (Theorie 16 g) Cyanamid gewonnen. Ein Ueberschuss an HgO ist sorgfältig zu vermeiden; man erfährt, ob die Reaction beendet, dadurch, dass man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe der Flüssigkeit von der Oberfläche mit etwas Filtrirpapier aufnimmt. Der neben dem schwarzen Schwefelquecksilber entstehende Wasserrand giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat betupft so lange einen schwarzen Fleck, als die geringste Spur von noch unzersetztem Sulfoharnstoff vorhanden ist. Diese Reaction vollzieht sich so rasch und empfindlich, dass sie Volhard ein Mittel an die Hand gab, Sulfoharnstofflösungen mit einer $\frac{1}{10}$ -Silberlösung erfolgreich zu titriren.

E. Mulder (1) veröffentlichte Seine Versuche *zur Kenntniss des Cyanamids*. Cyanamid gegen Oxaläther. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Cyanamid wenig löslich in Oxaläther, leicht beim Erwärmen im Wasserbade, ohne dass eine Einwirkung stattfindet (auch bei Gegenwart von etwas Wasser). Erhitzt man beide Körper (wasserfrei) im offenen Rohr, oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Oelbade weiter auf 110°, so tritt allmählich Einwirkung ein, die schon bei einer Steigerung der Temperatur auf 130° stürmisch vor sich geht. Langsames Verlaufenlassen der Reaction bei Anwendung eines Ueberschusses an Oxaläther (etwa 4 g Aether auf 4 g Cyanamid) garantirt die besten Ausbeuten. Nach dem Waschen der Reaktionsmasse mit Alkohol (im Filtrat unzersetztes Cyanamid) bleibt ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, der ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden kann (mit Oxaläther zusammen sogar bis auf 185°); auflöslich in kohlens. Kali, woraus ihn Salpetersäure farblos voluminös fällt und im Ueberschuss

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1681.

zugesetzt wieder auflöst. Er zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, HCl, Essigsäure und selbst mit Wasser (in letzterem unlöslich). Bei Glühhitze schmilzt er nicht und es entsteht ein braun gefärbtes Product, das nur schwer verbrennt. Zufolge der analytischen Zahlenwerthe muß die erhaltene Verbindung als ein *Monoformmelamid* betrachtet werden, entstanden nach der Gleichung :



nach welcher zugleich die Reaction zwischen Cyanamid und Oxaläther mit der Polymerisation als zusammenfallend gedacht werden muß. Den Nachweis des Kohlensäureäthyläthers verhinderte die Art und Weise der Ausführung des Versuchs. Daß kein Oxalcyanamid entstand, hat in so weit nichts Befremdendes, als im Cyanamid der H stark gebunden ist. So wirkt Br und CS₂ nicht ein auf Cyanamid; Na ruft hingegen mit geschmolzenem Cyanamid in Berührung gebracht Anfangs langsame, sehr bald aber stürmisch vor sich gehende Gasentwicklung hervor, während dann die Masse unter Lichtentwicklung fest wird; das Cyanamid wird hierbei zersetzt. — Einwirkung von Cyanamid auf andere Körper. Von dem Einwirkungsproduct des *Cyanamids* auf *Alloxantin*, der *Isoharnsäure* (1), werden noch folgende Eigenschaften angegeben : diese Säure wird leichter oxydirt wie Harnsäure, durch Jod mit Wasser sowohl als auch in alkalischer Lösung bei Zutritt kohlensäurefreier Luft (Uroxansäure wird dabei nicht gebildet). Die Lösung giebt nach einiger Zeit mit dem Nessler'schen Reagens einen fast farblosen Niederschlag (wie Cyanamid); Uramil giebt unter gleichen Umständen eine starke Reaction auf Ammoniak. — *Harnstoff* und *Dicyandiamid* reagiren nicht auf *Alloxantin*; *Melamin* dagegen wirkt ein, jedoch nicht unter Bildung von *Isoharnsäure*. *Hydurilsäure* vermag das *Alloxantin* nicht zu

(1) Jahresber. f. 1878, 758.

zersetzen. — Einwirkungsversuche von *Bernsteinsäureanhydrid* auf *Cyanamid* blieben ohne Resultat. — Monobromessigsäure und Cyanamid geben keine *Cyanamidoëssigsäure*. Auch bei Einwirkung von Bromcyan auf Amidoëssigsäure (oder Oxamid) entsteht keine *Cyanamidoëssigsäure* (Oxalcyanamid).

Weitere Mittheilungen zur *Kenntniß des Cyanamids* machten E. Mulder und J. A. Roorda Smit (1). Aus der That-
sache, daß reines Cyanamid in wasserfreiem Aether mit HCl-Gas die Verbindung $\text{CN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$ giebt, schlossen Sie für das Cyanamid auf die Structurformel $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, betrachten also dasselbe als ein *Carbodiimid* (2). Die Salzsäureverbindung wurde erhalten in Form eines krystallinischen Niederschlags; sie giebt in wässriger Lösung mit Silbernitrat Chlorsilber und nach Zusatz von NH_3 gelbes Silbercarbodiimid. Mit Platinchlorid entsteht kein Doppelsalz. Auf 100° erhitzt entweicht HCl, wobei eine Umlagerung stattfindet, wahrscheinlich in Melamin. In wässriger Lösung auf dem Wasserbade verdampft hinterbleibt Dicyandiamid. Die Verbindung der HCl mit Carbodiimid kann als ein Chlorharnstoff von der Formel $\text{Cl}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ betrachtet werden. — Entgegen der Beobachtung Baumann's (3), daß Carbodiimid in ätherischer Lösung durch H_2S allmählich in Sulfharnstoff übergeht, konnten Mulder und Smit wie früher bei dem Silbercarbodiimid, so jetzt bei der entsprechenden Kupferverbindung obige Reaction nicht bestätigt finden; nach Verdunstung des Aethers und Aufnahme des Rückstandes in Wasser gab Silbernitrat (und NH_3) nur den gelben Niederschlag von Silbercarbodiimid und von Ag_2S war durchaus nichts zu bemerken. Mulder und Smit glauben die zur Bildung des Schwefelharnstoffs erforderlichen Verhältnisse nicht getroffen zu haben; es müssen wohl gewisse Einflüsse vorhanden sein, um die Addition zuwege zu bringen. — *Entschwefelungsmethoden*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1634. — (2) Jahresber. f. 1873, 740. — (3) Jahresber. f. 1873, 741.

für Sulfoharnstoff. Die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs mit HgO lässt sich ein wenig modificiren. Versetzt man den Harnstoff mit Sublimat (gleiche Moleküle), so scheidet sich eine Verbindung dieser Körper ab; macht man nun mit Kalilauge (oder K_2CO_3) allmählich alkalisch, so tritt nach einiger Zeit Zerlegung unter Schwarzfärbung der Verbindung ein. Im Filtrat befindet sich Carbodiimid. — Beim Kochen einer Lösung von Sulfoharnstoff mit basisch essigs. Blei wird Pb_2S gebildet. — Entschwefelnd auf Sulfoharnstoff bei Gegenwart von wenig Essigsäure wirkt ferner Bleisuperoxyd gemäß der Gleichung:



wonach sich also Sulfoharnstoff dem PbO_2 gegenüber wie eine Verbindung von Carbodiimid mit H_2S verhält. — Trägt man Kaliumpermanganat in Krystallen zu gelöstem Sulfoharnstoff (mit H_2SO_4 versetzt), so wird ebenfalls S abgeschieden. Auf 2 Moleküle werden hierbei ungefähr 3 O gebraucht; Rhodan-ammon verbraucht weit mehr O unter Entwicklung von viel CNH. Bei ersterer Oxydation wird demnach der H, bei letzterer der S sofort oxydirt. Sehr schön ist die Reaction von Unterchlorigsäure (aus Cl und HgO) auf eine Sulfoharnstofflösung. Jede Gasblase macht, daß ein wenig S frei wird, der jedoch bald durch Oxydation wieder verschwindet. Ist aller Harnstoff zersetzt, so tritt Gasentwicklung ein unter Färbung der Flüssigkeit. In der Lösung befindet sich Carbodiimid. — Wurde ein galvanischer Strom durch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Sulfoharnstofflösung geleitet, so entsteht CNH und NH_3 unter Färbung der Flüssigkeit (Hydrazulmoxin, Azulmsäure?); Carbodiimid wird hierbei nicht gebildet. Azulmsäure und analoge Producte treten auch auf beim Einleiten von Cl in eine Cyanammonlösung. — Carbodiimid giebt unter dem Einfluß eines galvanischen Stromes gleichfalls zur Entstehung von CNH Veranlassung (1).

(1) Eine wässrige Lösung von Schwefelharnstoff giebt, nach Zusatz von Br in geringem Ueberschuß, mit Kupfersulfat und etwas NH_3 einen schwarzen

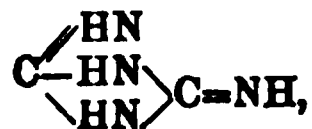
Nach E. Baumann (1) bildet sich *Dicyandiamidin*, wenn man ein Guanidinsalz (am besten kohlen-saures) mit Harnstoff zusammenschmilzt und kurze Zeit erhitzt. Erhitzt man recht vorsichtig und nicht zu lange, so ist die Ausbeute eine reichliche. Es ist diese Darstellung des Dicyandiamidins auch zugleich die beste und zweckmässigste, seitdem man sich nach Delitzsch (2) und Volhard's (3) Synthese des Guanidins aus Rhodanammonium leicht in Besitz grösserer Mengen dieser Base setzen kann. Man trennt das Dicyandiamidin von anderen Zersetzungsproducten des Harnstoffs und des Guanidins dadurch, dass man die erhaltene Schmelze in Wasser löst, etwas Aetznatron und hierauf Kupfersulfat so lange zusetzt, als der entstehende rosenrothe Niederschlag noch zunimmt. Diese charakteristische Kupferverbindung des Dicyandiamidins (4) wird abfiltrirt, gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein in kleinen mikroskopischen Kryställchen erhalten. Sie wurden analysirt. — Die Reaction, nach welcher das Dicyandiamidin gebildet wird, verläuft nach der Gleichung :



Seine Constitution ist demnach die zuerst von Strecker in Vorschlag gebrachte :



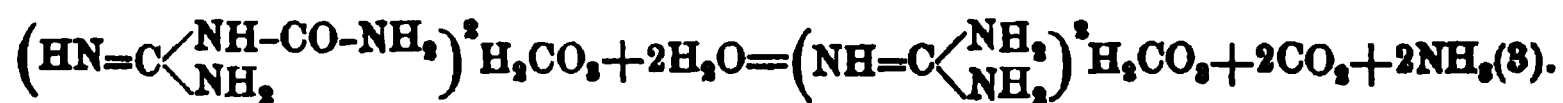
Für Dicyandiamid gilt nun die Formel :



da es bei der Einwirkung von Säuren in Dicyandiamidin übergeht. — Die substituirten Guanidine scheinen beim Verschmelzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern, wie das Guanidin selbst.

Niederschlag von Kupfercarbodiimid (eine für einen Vorlesungsversuch werthbare Reaction). — Eine salzsa. Lösung von Schwefelhydantoin bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, welche in Wasser unlöslich ist und sich beim Erhitzen damit zersetzt. — (1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 446. — (2) Jahresber. f. 1878, 687 u. dieser Bericht S. 816. — (3) Dieser Bericht S. 815. — (4) Jahresber. f. 1862, 858.

E. B a u m a n n (1) setzte Seine (s. o.) Untersuchungen über *Dicyandiamidin* fort. Die Darstellung gelingt am besten durch Erhitzen von 2 bis 2½ Th. trockenem Harnstoff mit 1 Th. trockenem kohlen. Guanidin auf 150 bis 160°; die weitere Verarbeitung der Schmelze siehe oben : eine neue Darstellungsmethode des Dicyandiamidins von Baumann. Die anderen Salze des Guanidins geben nur schlechte Ausbeute. Bei einiger Vorsicht kann man sich auch der Harnstoffguanidinschmelze (ebenso leicht als der Biuretreaction beim Erhitzen des Harnstoffs für sich) zum Nachweis geringer Mengen von kohlen. Guanidin, oder überhaupt der Guanidinverbindungen bedienen, da ja letztere leicht in das kohlen. Salz überzuführen sind. — *Kohlen. Dicyandiamidin*. Man erhält dieses Salz, wenn man neutrales schwefels. Dicyandiamidin mit in Wasser vertheiltem kohlen. Baryt zusammenbringt, wobei keine Spur CO₂ entweicht. Das Filtrat ist stark alkalisch und entwickelt mit Säuren versetzt Kohlensäure. Es muß möglichst rasch und bei niedriger Temperatur verdunstet werden, um Zersetzung zu vermeiden. Ueber Schwefelsäure erhält man schliesslich eine syrupöse Masse, aus welcher sich nadelförmige Krystalle abscheiden, ohne Zweifel das kohlen. Dicyandiamidin. Das von Haag (2) seiner Zeit aus schwefels. Dicyandiamidin durch Behandlung mit kohlen. Baryum (das Salz enthielt sicher noch freie Säure, da es CO₂ austrieb) isolirte sogenannte hydratische Dicyandiamidin (mit 1 Mol. H₂O) war nichts anderes als kohlen. Guanidin, womit auch Haag's Analysen übereinstimmen; sein kohlen. Dicyandiamidin hatte sich allmählich zersetzt. Nach Baumann's Beobachtung zersetzt sich das kohlen. Dicyandiamidin in wässriger Lösung beim Kochen sehr schnell, langsam aber auch schon in der Kälte nach der Gleichung :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1766. — (2) Jahresber. f. 1862, 356. — (3) Bodewig hat sehr schöne, große, nach dieser Methode erhaltene Krystalle von kohlen. Guanidin gemessen und macht darüber folgende vor-

Doppelt-kohlens. Dicyandiamidin. Es ist das bemerkenswerthe unter den Dicyandiamidinsalzen und entsteht durch Einleiten von CO_2 in eine nicht zu verdünnte Lösung des kohlens. Salzes, wobei es sich allmählich als krystallinischer Niederschlag absetzt. Man filtrirt diesen, wäscht ihn mit Weingeist und trocknet über Schwefelsäure. Unter dem Mikroskop betrachtet besteht das weiße Krystallpulver aus feinen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (in 150 Th. bei 18°) und bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig. Längere Zeit auf 100° erhitzt zerfällt es nach der Gleichung :



mit Wasser gekocht spaltet es sich unter Kohlensäureentwicklung wie das einfach-kohlens. Salz. — Das freie Dicyandiamidin stellte Baumann aus dem salzsauren Salze mit Ag_2O dar. Aus dem durch Concentration des Filtrates restirenden Syrup schieden sich dem Harnstoff ähnliche Krystalle ab, die die freie Base zu sein scheinen, indess in einem für die Analyse tauglichen Zustand nicht erhalten wurden. — Das schwefels. und das salzs. Salz setzte Baumann hohen Temperaturen aus; die hierbei erhaltenen Verbindungen sind noch nicht genau studirt; sie werden wohl sicher den kürzlich von Nencki (1) aus Guanidinsalzen unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Körpern ähnlich sein. — Die Verbindungen des Dicyandiamidins mit stärkeren Säuren sind sehr beständig, sie verändern sich ganz und gar nicht beim Kochen ihrer Lösungen. HgO hat keine Wirkung darauf. In saurer Lösung mit chlors. Kali auf dem Wasserbade verdunstet zerfallen sie nach der Gleichung :



läufige Angaben : Krystallsystem quadratisch; die optischen Eigenschaften stimmen überein mit denen des aus Rhodanammonium dargestellten kohlens. Salzes; beide sind stark circularpolarisirend. — (1) Vgl. diesen Bericht S. 817. — (2) Das Dicyandiamid liefert mit Barythydrat behandelt dieselben Producte, da es durch Säuren erst in das Dicyandiamidin übergeht. Für die Betrachtung der Harnsäure als substituirtes Dicyandiamid wäre die Darstel-

Schwefels. resp. kohlen. Dicyandiamidin geht in wässriger Lösung mit überschüssigem Barythydrat behandelt in *Harnstoff* über: $C_2H_4N_4O + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2NH_3$. — Nach allem Bisherigen kommt dem Dicyandiamidin die bereits aus dem Ergebniss der Harnstoff-Guanidinschmelze von Baumann (vgl. oben) abgeleitete Strukturformel: $NH=C\begin{smallmatrix} NH-CO-NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$

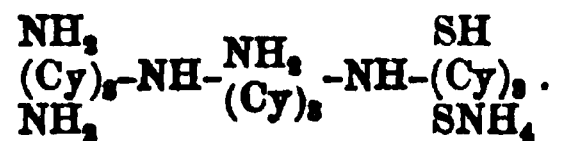
zu. Es leitet sich also in ähnlicher Weise vom Guanidin ab, wie beispielsweise die Hydantoinsäure vom Glycocoll.

Nach J. Volhard (1) ist Liebig's *Melam* wahrscheinlich ein weiteres Zersetzungsproduct des Rhodanguanidins. $CNS \cdot CN_2H_2 - H_2S = C_2N_4H_4 =$ polymeres Cyanamid, mit welcher Formel die des Melams sehr nahe zusammenfällt. Durch wiederholt abwechselndes Auskochen mit H_2O und trockenes Erhitzen des ausgekochten Rückstandes erhält man aus Rhodanguanidin immer von Neuem kleine Mengen von Melamin; Rhodanguanidin geht zum grössten Theil in Melamin über, wenn man es mit Ammoniakwasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° erhitzt. — Weiter ist es Volhard gelungen, ein Verfahren zu finden, das Gerhardt'sche *Ammelid* von constanter und gleichartiger Zusammensetzung zu erhalten. Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, die mit alkalischen Basen löslich und krystallisirbar. — Schmilzt man den Rückstand, welcher bei starkem und bis zum Aufhören der Gasentwicklung anhaltendem Calciniren des Melams bleibt, mit kohlen. Kali, so liefert er fast reines *Mellonkalium*, welches durch Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Essigsäure sehr leicht rein zu bekommen ist. Löst man den erwähnten Rückstand in heisser concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sofort sehr schöne Krystallisationen der von Henneberg (2) beschriebenen *Cyamelursäure*.

lung substituirtter Diamide von grösstem Interesse gewesen; solche Körper aus dem Dicyandiamid zu erhalten, ist aber Baumann nicht gelungen. — (1) J. pr. Chem. [2] 9, 28; N. Rep. Pharm. 22, 168. — (2) Jahresber. f. 1850, 866.

Erhitzt man nach C. Zimmermann (1) das Liebig'sche *Melaminargentnitrat* $C_3N_6H_6 \cdot AgNO_3$ mit einem starken Ueberschuß kalt gesättigter Silbernitratlösung, so löst sich dieses auf und es krystallisiren beim Erkalten schöne Nadeln von der Zusammensetzung $C_3N_6H_6 \cdot 2 AgNO_3 = \text{Melamindiargentnitrat}$. Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen zerfallen die Krystalle zu einem weißen amorphen Pulver $C_3N_6H_4Ag_2 = \text{Diargentmelamin}$.

Ad. Claus und Seippel (2) machten weitere (3) Mittheilung über einige schwefelhaltige Verbindungen, welche durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium auf 230 bis 250° entstehen und als intermediäre Zersetzungsproducte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. Claus und Seippel schlagen für diese Klasse von Körpern den allgemeinen Namen *Thioprussiamsäuren* vor, um anzudeuten, daß in ihnen zum Theil durch Amidgruppen gesättigte Prussiam- oder Cyanurgruppen anzunehmen sind, an denen sich außerdem eine oder mehrere SH-Gruppen gebunden finden. Untersucht wurden bis jetzt eine *Dithiodiprussiamsäure* $(NH_2)_2Cy_3-NH-Cy_3(SH)_2$, eine *Monothiodiprussiamsäure* und eine *Dithiotriprussiamsäure*



Die erste dieser Säuren giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, die beiden anderen aber Rhodanreaction; die durch essigs. Blei in ihren concentrirten Lösungen entstehenden Niederschläge sind in kochendem Wasser löslich, durch welche Eigenschaft sie sich besonders von den Rhodanverbindungen unterscheiden. Mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure zerfallen alle drei Säuren schon in der Kälte in *Melamin* und einen (oder mehrere?) noch zu untersuchenden schwefelhaltigen Körper. Auf die theoretischen Details sei hiermit verwiesen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 288. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 283. — (3) Jahresber. f. 1873, 764.

Urethane.

R. Conrad und F. Salomon (1) haben, nachdem Sie vergeblich versuchten, durch Einwirkung von Kohlensulfochlorid auf Aethylmercaptan zu dem *Chlorid des Sulfocarbonylsulfoäthylamins* $\text{CS}_{\text{Cl}}^{\text{S}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zu gelangen, die Arbeit von Jean-jean (2) wiederholt und Dessen Angaben über die Einwirkung von H_2S auf Rhodanäthyl und das Verhalten des dabei entstandenen *Sulfurethans* gegen NH_3 und Kaliumalkoholat im Wesentlichen bestätigt gefunden. Sie geben eine Zusammenstellung der *Urethane* nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

P. Kretzschmar und F. Salomon (3) haben *Acetylurethan* $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ oder $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ erhalten durch Erhitzen von Urethan mit Acetylchlorid auf 110° . Schöne Nadeln, in Aether, Alkohol und Wasser löslich; Schmelzp. 77 bis 78° . In analoger Weise entsteht das *Acetyloxamäthan*



Schöne, concentrisch strahlenförmige Nadeln; Schmelzpunkt 54° ; in Alkohol und Aether gleich leicht löslich. Sie sind wahrscheinlich identisch mit der von Ossikovsky (4) aus Aethoxalsäurechlorid und Acetamid gewonnenen Verbindung. *Benzoylchlorid* mit *Oxamäthan* giebt gleichfalls einen schön krystallisirenden Körper.

C. Bischoff (5) hat eine Reihe neuer, dem Stenhouse'schen Körper (6) verwandter *Urethanabkömmlinge* dargestellt. Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete die Einwirkung des Acetals auf Urethan bei Gegenwart condensirender

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 28. — (2) Jahresber. f. 1866, 501. — (3) J. pr. Chem. [2] 11, 299. — (4) Jahresber. f. 1872, 700. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 628 u. 1078. — (6) Jahresber. f. 1870, 399; f. 1872, 280.

Agentien, in der Regel starker Salzsäure. Eine Lösung von Urethan in Acetal, mit HCl versetzt, erstarrt erst nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei sehr feiner, bei 125° schmelzender Nadeln von Aethylidenurethan, welche Verbindung Nencki (1) vor Kurzem aus Aldehyd und Urethan erhielt. — Aus *Monochloracetal* (2) und Urethan (nach Zusatz einer nicht bedeutenden Quantität von sehr concentrirter Salzsäure) entsteht der bei 147° schmelzende Körper : $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{HN}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{HN}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$, eine von Bischoff (3) bereits früher bei der Einwirkung von Chlor auf stark blausäurehaltigen Alkohol aufgefundenen Verbindung. Man isolirt die reine Verbindung aus dem rohen Krystallbrei dadurch, daß man diesen in Alkohol löst und mit heißem Wasser versetzt. Zunächst scheiden sich Tropfen überschüssigen Chloracetals ab, von denen die milchig werdende Flüssigkeit getrennt wird, aus welcher alsdann die gesuchte Verbindung allmählich krystallisirt. — *Chloral und Urethan*. Eine Lösung von Urethan in Chloral mit concentrirter Salzsäure versetzt erstarrt allmählich zu einer festen Masse, die man durch Waschen mit Wasser völlig reinigt. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird das Chloralurethangemisch schleimig; es bleibt auf Wasserzusatz als öliges Product am Grunde des Glases, erstarrt jedoch darauf nach und nach zu einer Krystallmasse. Das mit Schwefelsäure und Salzsäure erhaltene feste Product scheidet sich aus Aetheralkohol als blätterig krystallisirte Masse ab von der Zusammensetzung : $\text{CCl}_3-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{HN}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}$; mithin hatte sich ein den Verbindungen des Chlorals mit Säureamiden analog constituirter Körper gebildet. Er entsteht auch beim Eintragen von Urethan in geschmolzenes Chloralhydrat und nachherigen Zusatz von HCl oder Schwefelsäure. Das *Chloralurethan* ist in

(1) Dieser Bericht S. 505. — (2) Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetal, ohne daß hierbei auf sorgfältige Kühlung geachtet wurde, erhielt Bischoff als Hauptproduct Monochloracetal (Pinner vorzugsweise das digeclorte Product : vgl. Jahresber. f. 1872, 486). — (3) Jahresber. f. 1872, 280.

kaltem Wasser unlöslich, kochendes spaltet es in Chloral und Urethan; Aether und Alkohol lösen es leicht. Kali giebt damit die Zersetzungsproducte des Chlorals und des Urethans. Beim Erhitzen zerlegt es sich leicht in seine Componenten. Chloralurethan besitzt einen schwachen Chloralgeruch und schmilzt bei 103° . — *Bromalurethan* schmilzt bei 132° und ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich. — Löst man Crotonchloral in concentrirter HCl, soweit es darin löslich ist, und trägt darauf in die Flüssigkeit Urethan ein, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung von weissen, äusserst zarten, zerbrechlichen Prismen, denen die Formel des *Crotonchloralurethans* zukommt. Mit Kalk erhitzt liefern sie dem Geruch nach an Collodin erinnernde Dämpfe. Schmelzpunkt 123 bis 125° . In allen übrigen Haupteigenschaften gleicht die Verbindung dem Chloral- und Bromalurethan. — *Valeraldehyd und Urethan*. Setzt man zu einer Lösung von Urethan und Valeral concentrirte HCl nur in geringer Quantität, so tritt sofort bedeutende Erwärmung ein und die ganze Masse erstarrt. Die neue Verbindung hat die Formel :



in der Amylreihe). Die Verbindung ist völlig geruchlos, ein wenig feucht nimmt sie Valeralgeruch an. In warmem Alkohol leicht löslich, woraus sie nach Zusatz heissen Wassers in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt; Schmelzpunkt 126° ; sublimirt unter Zersetzung und liefert bei stärkerem Erhitzen ein öliges, aromatisch riechendes Destillat. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich leicht in Urethan und Valeral. — *Monochlorvaleral* liefert mit Urethan und HCl in Be-

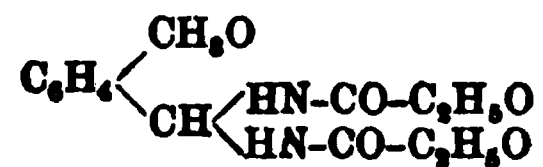


sich hier die Verarbeitung theoretischer Mengen, da Monochlorvaleral im Ueberschuss angewandt der obigen Verbindung hartnäckig anhaftet. Schmelzpunkt 130° ; beständiger als das chlorfreie Product. — *Bittermandelöl und Urethan*. Eine Auflösung von Urethan in Bittermandelöl (in theoretischer Menge, resp. mit einem geringen Ueberschuss von Urethan), mit wenig con-

concentrirter HCl versetzt, erstarrt sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung und Verschwindung des Bittermandelölgeruchs. Das Reactionsproduct ist schwer löslich in kaltem Alkohol, in heißem sehr leicht; krystallisirt aus der alkoholischen Lösung besonders schön nach Zusatz kochenden Wassers. Weisse, völlig geruchlose seideglänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 171° und der Formel : $C_6H_5-CH \begin{Bmatrix} HN.CO.C_2H_5O \\ HN.CO.C_2H_5O \end{Bmatrix}$. Der

Körper ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren aber tritt sofort Bittermandelölgeruch auf. — *Zimmtaldehyd und Aethylurethan*. Aus Cassiaöl des Handels, HCl und Urethan entstand der Körper :

$C_9H_8 \begin{Bmatrix} HN-CO-C_2H_5O \\ HN-CO-C_2H_5O \end{Bmatrix}$. Salzsäure ist nur in geringer Menge zuzusetzen, da ein Ueberschuß auf die sich bildende Verbindung wieder zersetzend einwirkt. Das Rohproduct wäscht man zuerst mit Wasser, dann mit Aether. Die neue Verbindung ist fast unlöslich in Aether; leicht löslich in warmem Alkohol, sich damit aber beim Auflösen theilweise zersetzend. Durch Kochen mit Wasser, noch leichter mit verdünnten Säuren tritt vollständige Spaltung ein. Der Schmelzpunkt ist kein constanter, die Verbindung erweicht allmählich beim Erhitzen, vollständige Schmelzung findet zwischen 135 und 143° statt. — Das *Cuminolurethan* ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich. Aus alkoholischer Lösung nach Verdünnung mit heißem Wasser ist der Körper umkrystallisirbar. Er bildet Nadeln. — Aus *salicyliger Säure und Urethan* (mit HCl oder concentrirter Schwefelsäure versetzt) konnte kein analysirbares Product erhalten werden. — *Anisylige Säure und Urethan* liefert die Verbindung :



in prachtvollen langen seideglänzenden, bei 171 bis 172° schmelzenden Nadeln (aus gleichen Quantitäten kochenden Alkohols und Wassers). In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, um so leichter jedoch in heißem. — Einem Gemisch von *Furfurol und Urethan* braucht

Aldehyde gegen Urethane.

nen Tropfen HCl zuzufügen und umzurühren, um
 er Verbindung $C_4H_9O-CH \begin{matrix} HN \cdot CO \cdot C_2H_5O \\ HN \cdot CO \cdot C_2H_5O \end{matrix}$ zu ge-
 e Reaction ist oft so heftig, daß Abkühlung erfor-
 l. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht
 l. in Alkohol und Aether; krystallisirt aus verdünnten al-
 Lösungen in prachtvollen seideglänzenden, dem Chi-
 nischen Nadeln. Schmelzpunkt 169° . — *Aldehyd*
urethan. Das hierzu nöthige Propylurethan wurde
 che Digestion von Harnstoff mit überschüssigem Pro-
 am Rückflusskühler dargestellt. Es bildete lange
 in Wasser viel schwerer löslich sind als das Aethyl-
 dehyd und Propylurethan geben mit HCl den Körper :
 $N-CO-C_2H_5O$
 $N-CO-C_2H_5O$. Leicht löslich in Alkohol; krystalli-
 ünntem Alkohol in schönen weissen Nadeln. Schmelz-
 s 116° . Er entsteht schwieriger als die entsprechende
 idung. — Das *Valeralpropylurethan* bildet schöne
 ln. — Mit *Bittermandelöl*, *Propylurethan* und HCl
 die dem Aethylkörper homologe Propylverbindung.
 dem Alkohol mit heissem Wasser gefällt bildet sie
 schmelzendes weisses Krystallpulver. — *Valeral und*
nid. Salzsäurezusatz bewirkt damit allmählich die
 er schleimigen Masse. Setzt man nur ein wenig Al-
 , so zertheilt sich das schleimige Rohproduct ohne
 rheblich zu lösen, und auf Zusatz von Wasser fällt
 weisses oder rein weisses Krystallpulver nieder, aus
 leutlichen aneinanderhängenden Blättchen gebildet.
 die neue Verbindung : $C_5H_{10} \begin{matrix} HN-CS-C_2H_5O \\ HN-CS-C_2H_5O \end{matrix}$. Sie
 i eigenthümlichen schwachen Geruch, löst sich nur
 ether, leichter in Alkohol und schmilzt bei 108° .
 nitzt liefert sie Mercaptangeruch, gleichzeitig zeigt
 iak und Cyansäure, zuletzt entweichen äusserst wid-
 alkalische Dämpfe. — Auch *Chloral und Croton-*
 inden sich (unter dem Einfluss von concentrirter HCl)

mit Xanthogenamid. — An Stelle des Aethyl- und Propylurethans zog Bischoff ferner das *Oxamethan* in den Kreis seiner Untersuchungen; indess diese Verbindungen bedürfen einer noch genaueren Prüfung. Dasselbe gilt von den Versuchen, welche bezweckten, aus den dargestellten Urethanabkömmlingen einzelne Theile der hinzuaddirten Urethanreste abzuspalten. — Die Reaction der Aldehyde auf die Urethane unter dem Einflusse starker Säuren (HCl und H_2SO_4) verdient eine allgemeine genannt zu werden; sie vollzieht sich jederzeit in der Weise, daß 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers den neuen Körper liefert. — Die bei der Einwirkung von Chloral, Bromal und Crotonchloral auf Urethan hervorgehenden Abkömmlinge sind analog den Verbindungen dieser substituirten Aldehyde mit Säureamiden constituirt.

St. Stephanowitz (1) stellte *Quecksilberphenylxanthogenamid* $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSO})_2\text{Hg}$ dar, indem Er eine alkoholische Lösung des Phenylxanthogenamids bei gelinder Wärme mit Quecksilberoxyd sättigte. In Aether leicht löslich, krystallisirt es daraus in prachtvollen klaren, allseitig gut ausgebildeten Tafeln, welche bei 78° schmelzen. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSO})_2\text{Hg} \cdot \text{AgNO}_3$.

Harnstoffe, Sulfoharnstoffe, Senföle.

W. Lossen und H. Rotermund (2) berichtigten die früher (3) für *Phenylcarbamidol* aufgestellte Formel $\text{N}_3\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}$; eine weitere Untersuchung desselben ergab, daß vielmehr die Formel $\text{N}_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ die Zusammensetzung des fraglichen Körpers ausdrückt und ferner, daß diese identisch ist mit Diphenyl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 692 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 841. — (3) Jahresber. f. 1873, 737.

f. Danach regulirt sich die damals angenommene Um-
gleichung in folgender Weise :



Aniscarbamidol bezeichnete Verbindung ist ein Harn-
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CO} \begin{matrix} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3 \\ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{OCH}_3 \end{matrix}$. Die Carbamidole
sind keine neue Klasse von Verbindungen; die Carbamidole
sind Carbamide.

Arzruni (1) machte krystallographische und optische
Untersuchungen über einige harnstoffartige Körper. — Vom
harnstoff giebt Er an, derselbe krystallisiere im monoklinen
System habe die Flächen $\infty\text{P}\infty$, 0P , $-\text{P}\infty$, ∞P , $\infty\text{P}2$, nach
denen $\infty\text{P}\infty$ seien die Krystalle, die durch Vorherrschen
dieser Fläche tafelförmig wären, sehr vollkommen spalt-
bar die Ebene der optischen Axen stehe senkrecht zur Sym-
metrie- und die Erscheinungen der horizontalen Dispersion
seien schwach. — Der *Amylaulfoharnstoff* krystallisiere
im monoklinen System und seien bei demselben be-
stimmte Flächen 0P , ∞P , $-\text{P}$, $\frac{5}{2}\text{P}\infty$. Erstere Fläche
vor, die Krystalle erschienen dadurch tafelförmig, Nach
dieser Fläche zeige sich auch die Spaltbarkeit vollkommen,
vollkommen sei dieselbe nach ∞P . Die Ebene der
optischen Axen ist die Symmetrieebene. — Das *Melanilin* end-
lich auch monoklin und besitzt die Flächen : $\infty\text{P}\infty$, $\infty\text{P}\infty$,
 $+\text{P}\infty$, ∞P . Die Krystalle sind lang, säulenförmig und
besitzen Spaltbarkeit. Eine optische Untersuchung war
möglich.

Clermont (2) hat durch Erhitzen von trichloressige-
säure (3) mit Phosphorsäureanhydrid *Trichloracetylharnstoff*
Führt man den Versuch in einer Retorte aus, so

destillirt gegen 120° eine Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren derselben aus heissem 90 grädigem Alkohol erhält man den *Trichloracetylharnstoff* $C_3H_3Cl_3N_2O_2$ in glimmerartigen Blättchen, die beim Erhitzen grösstentheils unzersetzt sublimiren und sich kaum in siedendem, nicht in kaltem Wasser lösen. Er entsteht auch unter starker Salzsäureentwicklung bei gelindem Erwärmen von Trichloracetylchlorid mit trockenem Harnstoff. Silber- und Quecksilberlösung fällen seine Lösung nicht.

Trichloracetylharnstoff $CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ bildet sich nach

R. Meldola und D. Tommasi (1) beim vorsichtigen Kochen von 15 g Harnstoff mit etwa 60 g Trichloracetylchlorid. Fängt das Gemenge an fest zu werden, so vertreibt man noch überschüssiges Trichloracetylchlorid nebst der entstandenen HCl durch Erhitzen und krystallisirt dann die rückständige weisse Masse aus Alkohol. Der Trichloracetylharnstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen seideglänzenden Nadeln; dieselben sind auch löslich in kochendem Wasser, zersetzen sich aber hierbei unter Bildung einer noch zu untersuchenden Säure; werden auch von Anilin in der Wärme gelöst. Trichloracetylharnstoff schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung (Geruch nach Essigsäure); die feuchten Oxyde des Ag und des Pb entziehen ihm Chlor, unter gleichzeitiger Bildung eines in kaltem Wasser löslichen Salzes; zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge und mit alkoholischem Ammon; PCl_5 wirkt in der Kälte nicht darauf ein, dagegen sehr heftig unter Gasentwicklung erwärmte starke Salpetersäure; Quecksilberoxydnitrat fällt die wässrige Lösung.

Erhitzt man nach R. Conrad (2) 2 Aequivalente Harnstoff recht vorsichtig mit etwas mehr als einem Aequivalent phosphoroxychloridfreien Succinylchlorids auf 60 bis 70° , so entsteht unter energischer Reaction *Succinyldiharnstoff*

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 404. — (2) J. pr. Chem. [2] 2, 800.

$C_2H_4\{CONHCONH_2\}$. Die erhaltene Rohmasse wird mit warmem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Succinyldiharnstoff ist ein weißes voluminöses Pulver, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, sehr schwer löslich in heißem Wasser. In kalter Kalilauge scheinbar ohne Zersetzung löslich, beim Kochen damit aber zerfällt er in CO_2 , NH_3 und Bernsteinsäure, wobei wohl in erster Linie eine Abspaltung von Harnstoff anzunehmen ist.

Julius Bonné und Goldenberg (1) wiederholten den von Finckh (2) angegebenen Versuch, wonach aus einem Lösungsgemisch von Biuret und Silbersulfat (wohl Silbernitrat?) durch Zusatz von Ammoniak cyanursaures Silber gefällt werden soll, während sich im entsilberten Filtrat Harnstoff und Harnstoffnitrat nachweisen läßt. Bonné und Goldenberg versetzten eine gesättigte wässrige Lösung von reinem Biuret mit viel Silbernitrat und sodann sehr allmählich mit Ammonflüssigkeit oder vordünnter Natronlauge. Der so entstehende weiße Niederschlag, ausgewaschen und im dunklen Vacuum getrocknet, enthielt stets 69·5 bis 69·9 Proc. Silber. Bei neuen Darstellungen desselben wurde daher mit einer berechneten Menge Silbernitrat operirt und durch sorgfältiges Ausfällen mit Natronlauge ging nun sowohl das Biuret, als auch alles Silber vollkommen in den Niederschlag über. Im Filtrat war kein Harnstoff nachzuweisen. Aus den Analysen ergibt sich für den Niederschlag die Formel $C_2H_3Ag_2N_3O_2 = \text{Diargentbiuret}$. Das bei allen Zersetzungen des Diargentbiurets in kleinen Mengen gebildete Paracyansilber beeinträchtigt in etwas die Genauigkeit der analytischen Zahlenwerthe. Aus dem Diargentbiuret kann durch Behandlung mit H_2S wieder mit Leichtigkeit Biuret regenerirt werden. Diargentbiuret löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak, etwas auch in Natronlauge; feucht am Licht außerordentlich zersetzlich, trocken dagegen haltbarer; bei der freiwilligen Zer-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 287. — (2) Jahresber. f. 1862, 362.

setzung steigt der Silbergehalt des Präparates continuirlich. Im Oelbade auf 270 bis 280° unter Luftabschluß erhitzt, liefert die trockene Substanz H_2O , wenig CO_2 und NH_3 und einen Rückstand, welchem durch verdünnte Salpetersäure viel Silber entzogen werden kann. Das ungelöst Bleibende giebt an Ammoniak Cyansilber ab unter Hinterlassung von Paracyansilber.

E. Grimaux (1) machte Mittheilungen über die *Ureide der Brenztraubensäure* (Pyrotraubensäure). Die Producte, welche bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Harnstoff entstehen, sind sehr verschiedener Natur, je nach den der Reaction zu Grunde gelegten Mengenverhältnissen. Am ausführlichsten ist bis jetzt das Diureid, welchem Grimaux den Namen *Pyvuril* beilegt, untersucht und welches durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Theilen Harnstoff und 1 Theil Brenztraubensäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Die erhaltene Schmelze behandelt man erst mit heißem Alkohol und den hierbei bleibenden Rest mit kochendem Wasser. Das Pyvuril ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich aber in 10 Theilen siedenden Wassers; auch löslich in Ammoniak, ohne sich damit zu verbinden. Es krystallisirt in rhombischen Tafelchen. Bei 155° verliert es Wasser unter Verwandlung in einen gelblichen, in Wasser unlöslichen Körper; derselbe löst sich indess in Alkalien, woraus ihn Säuren wieder fällen (selbst CO_2). Hoch erhitzt zersetzt sich das Pyvuril, ohne vorher zu schmelzen. Barytwasser zerlegt es in Harnstoff und Zersetzungsproducte des letzteren; gleichzeitig hierbei entstehendes brenztraubensaures Baryum wird in bekannter Weise weiter zerlegt (2). Pyvuril löst sich in concentrirter heißer Salzsäure unter Bildung von Harnstoff und einer in mikroskopischen Nadelchen krystallisirenden Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ (*Monoureid der Pyrotraubensäure*). Aehnlich wie Salzsäure wirkt Salpetersäure, nur unter gleichzeitiger Nitrirung des entstandenen Monoureids. Dieses Nitroproduct besitzt die Formel $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ (Silber-

(1) Compt. rend. 79, 526, 1804 u. 1478. — (2) Jahresber. f. 1862, 801.

verbindung = $C_4H.Ag_2(NO_2)N_2O_2$) und krystallisirt in kleinen gelben glänzenden rhombischen Prismen, die in kochendem Wasser lösbar sind. Barytlösung zersetzt die Nitroverbindung. — Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff (gleiche Theile) liefern *Tribromanhydropyvuril* $C_6H_3Br_3N_4O_2$; bei 180° schmelzende Nadeln; löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aetheralkohol; sie besitzen einen scharfen Geschmack und reizen heftig zum Niesen. — Von theoretischem Interesse ist die Beobachtung von Grimaux, daß das Pyvuril als letztes Oxydationsproduct, gleich der Harnsäure, *Parabansäure* liefert. Unter dem Einflusse von Salpetersäure verwandelt sich nämlich das Pyvuril zunächst in das schon erwähnte Mononitropyvurilmonoureid und destillirt man nun letzteres mit 2 bis 3 Thl. Brom und 25 bis 30 Thl. Wasser, so zerfällt es in *Brompikrin* $C(NO_2)Br_3$ und Parabansäure gemäß der Gleichung: $C_4H_3(NO_2)N_2O_8 + 6 Br + H_2O = 3HBr + C(NO_2)Br_3 + (CO-NH)_2CO$. Es stellt sich diesem Verhalten nach mithin das Nitropyvurilmonoureid an die Seite der Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff), welche ja nach Baeyer (1) in ähnlicher Weise Chlorpikrin liefert, wenn man sie mit Chlorkalk behandelt. Seiner Formel und Constitution nach ist das Pyvuril ein mit dem Allantoïn homologer Körper; für letzteres sind dann die Bildungsbedingungen in einer Harnstoffglyoxylsäureschmelze gegeben.

Von Ad. Claus und Siegfried (2) liegt eine vorläufige Notiz über *Sulfoharnstoffderivate* vor. Durch einfaches Eintragen von Brom in eine concentrirte alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs entsteht ein bromhaltiges Derivat, dessen Analysen zu der Formel eines einfach-gebromten Sulfoharnstoffs oder eines Additionsproductes von 1 Brom zu einem Sulfoharnstoff führen. Die wahre Natur dieses Productes ist noch festzustellen, desgleichen die eines analog dargestellten Chlorderivates. Auch die Einwirkung von Bromäthyl auf Sulfoharnstoff haben Claus und Siegfried zum Gegenstand eines genaueren

(1) Jahresber. f. 1868, 681. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 235.

Studiums gemacht, doch bedarf die hierbei vor sich gehende Reaction noch der näheren Aufklärung.

J. Ponomareff (1) hat die *Einwirkung des Schwefelharnstoffs, sowie des CS₂ auf Silberharnstoff* untersucht. Anstatt Amidodicyansäure im ersteren Falle zu erhalten, verlief die Reaction bei Abscheidung von Ag₂S unter Bildung von Harnstoff und Cyanamid. Die Reaction wurde in wässriger Lösung ausgeführt; wendet man ganz frisch bereiteten Silberharnstoff an, so bildet sich noch ein anderes Product, dessen Natur erst festgestellt werden soll. CS₂ wirkt auf trockenen Silberharnstoff nicht ein, auch nicht bei 100°, oder in ätherischer Lösung. Bei Gegenwart von Wasser entsteht Kohlenoxysulfid und Harnstoff neben Ag₂S. Eine geschwefelte Dicyansäure, deren Auftreten theoretisch zu erwarten stand, konnte nicht aufgefunden werden.

C. Forster (2) untersuchte die Einwirkung des von Ihm (3) dargestellten Mercuridphenylammonchlorürs auf substituirte Thioharnstoffe. Kocht man eine alkoholische Lösung von *Diphenylthioharnstoff* mit obiger Verbindung, bis keine Bildung von Schwefelquecksilber mehr stattfindet, so hinterläßt das alkoholische Filtrat beim Eindampfen salzs. *Triphenylguanidin* CN₃(C₆H₅)₃H₂ · HCl + H₂O, woraus die freie Base durch Ammoniak abgeschieden wird. Aus Alkohol krystallisirte sie in glänzenden langen Prismen vom Schmelzp. 143°. Die Zersetzung verläuft recht glatt nach der Gleichung :



Monophenylthioharnstoff zersetzt sich unter gleichen Verhältnissen viel langsamer, da sich zunächst noch Schwefel und Quecksilber enthaltende Zwischenproducte bilden; erst nach mehrtägigem Sieden ist die Entschwefelung nahezu vollkommen erreicht. Das Endproduct ist bei 147° schmelzendes *Diphenylguanidin*. Dasselbe Diphenylguanidin resultirte, als Forster vergleichsweise Diphenylsulfoharnstoff in derselben Art mit ge-

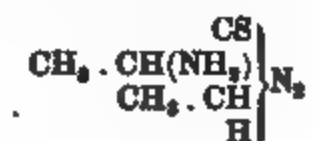
(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 546; Compt. rend. 78, 1486. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 294. — (3) Dieser Bericht S. 744.

wöhnlichem weißem Präcipitat entschwefelte, wurde noch der aus Allylsenöl und Aethyla nur schwer krystallisirende *Allyläthylthioharn* schwefelung mit phenylirtem Präcipitat unter verlief nur langsam und lieferte zunächst ein krystallisirbares, in Tafeln anschliessendes & trockener Luft leicht verwittert. Nach der diese Verbindung aus den Elementen gleicher *Aethyl-Phenylguanidin und Quecksilberchlorid* :



Bezüglich der weiter aufgelösten und vollständig gezogenen Formeln verweisen wir auf die cit

In der Absicht, zu einer Synthese der Sulf der Sulfoparabansäure zu gelangen (s. die in c angestellten Reactionsschemata), liess M. Ne säureäther auf eine wässerige oder alkoholische Sulfoharnstoff einwirken; indess die Reaction sich auf die Bildung einer Molekularverbindung harnstoff mit Oxalsäureäther von der 2 $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Dieser *Sulfoharnst* krystallisirt in wohl ausgebildeten klinorhomb die aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisir beim Kochen mit Wasser jedoch in ihre Comp trocken erhitzt schmilzt er ungefähr bei 150°. legt die Verbindung schon in der Kälte un Oxamid; erwärmt man mit Aldehydammoniak, ebenfalls Oxamid ab und gleichzeitig entsteht von Nencki (2) beschriebene Ammoniakver äthylidensulfharnstoffs. Will man das Aldehy eine Oxyamidoverbindung auffassen, so würde Formel dieses Harnstoffderivates wie folgt zu s



d. i. *Monoamidodiäthylidensulfharnstoff*.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 779. — (2) Dieser

Behandelt man nach B. Peitzsch (1) Schwefelharnstoff mit der äquivalenten Menge von *Aethyloxalsäurechlorid*, so erhält man den noch näher zu untersuchenden Körper $C_4O_2SN_2H_8$; er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von *Chlorphenylsulfoharnstoff* $CS(N.C_6H_4ClH)_2$ wurden nach F. Beilstein und A. Kurbatow (2) ausser Chlorphenylsenföhl C_6H_4ClNCS und Trichlorphenylguanidin (und Schwefel) noch folgende Verbindungen beobachtet: Chloramin, *Chlorphenylharnstoff* und eine in Nadeln krystallisirende, bei 102 bis 103° schmelzende, in Natronlauge lösliche Schwefelverbindung. Der Chlorphenylharnstoff $CO(N.C_6H_4ClH)_2$ löst sich in kochender concentrirter Essigsäure, sich beim Erkalten daraus in glänzenden Blättchen abscheidend; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. *Trichlorphenylguanidin* $CH_2(C_6H_4Cl)_3N_3$ erhält man aus CS_2 in grossen Krystallen vom Schmelzp. 115 bis 120°; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach F. Beilstein und A. Kurbatow (3) ist die von Ihnen bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsulfoharnstoff aufgefundenene schwefelhaltige, bei 102 bis 103° schmelzende Verbindung (s. vorhergehendes Referat) als ein *Chlorphenylsulfoharnstoff-Alkoholat* erkannt worden, welches durch Phosphorsäureanhydrid in *Chlorphenylsenföhl* übergeführt werden kann, in Nadeln krystallisirt und bei 102.5° schmilzt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) machten Mittheilungen über gechlortes Phenylsenföhl und dessen Derivate und zwar zunächst in der Absicht, die Reaction Weith's, Ueberführung der Senföle in Säurenitrile, auch mit den Substitutionsproducten der Benzoësäure zu verknüpfen. Die Versuche wurden in der Parareihe begonnen. *Di-p-chlorphenylsulfoharnstoff* (das hierzuverwandte p-Chloranilin war durch Reduction von festem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 896. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 730 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1650. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1489.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2$ bereitet) bildet glänzende
 Schmelzpunkt 168° [166° Losanitsch (1
senföl $\text{CSN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ stellt man am Besten
 Verfahren, wie es auch Losanitsch ge-
 Eintragen von Jod in die siedende alkoholi-
 harnstoffs. Aber auch so ist die Ausbeute
 vieler Nebenreactionen, denn aufer der Bi-
phenylguanidin beobachteten Beilstein
 das Auftreten von *Di-p-chlorphenylharnsto-*
ethan $\text{CS}^{\text{O}}_{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{H}$ und als letztes Zerset-
 harnstoffs in grosser Menge *Jodwasserstoff*
 man die theoretische Menge Jod in die Koch-
 ung des Sulfoharnstoffs ein, so entfärbt sich
 und durch Destillation mit Wasser lässt sich
 Von etwas beigemengtem Sulfoharnstoff
 kalten CS_2 , worin das Senföl allein löslich
 stallisirt bildet das p-Chlorphenylsenföl bei
 bis 47° schmelzende Nadeln (40° Losan-
 ständige Destillationswasser enthält nur je-
 anilin; die noch bleibende Harzmasse kocht
 so lange aus, so lange HCl noch Fällung
 die Alkalilösung mit HCl fällt und den Ni-
 umkrystallisirt. So erhält man das p-C-
 in bei 102.5° schmelzenden Nadeln. Direc-
 p-Chlorphenylsenföl und absolutem Alkohol
 nitsch hat diesen Körper für das chlor-
 gehalten, indem Er die 15 Proc. Schwefel
 in Natronlauge unlösliche Harzmasse zieht
 Den nun bleibenden Rückstand extrahirt
 fernung von S, worauf man ihn aus Eisessig
 so Di-p-chlorphenylharnstoff in langen Nadeln
 gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist

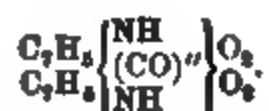
(1) Jahresber. f. 1872, 696.

unzersetzt. Erhitzt man sie auf 270° , so tritt theilweise Zersetzung und theilweise Sublimation ohne vorhergehende Schmelzung ein. — Der Alkoholextract der Harzmasse wird verdunstet und der Rückstand mit Aether überschüttet; es fällt das jodwasserstoffs. Salz des chlorphenylirten Guanidins als weißes Pulver nieder. Das ätherische Filtrat verdunstet man und übergießt den Rückstand mit CS_2 . Die filtrirte Lösung scheidet beim Stehen schöne Nadeln des freien Guanidins aus. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in H_2O unlöslich. Mit CS_2 auf 230° erhitzt zerfällt es in das Senföl und den Sulfoharnstoff. — Das p-Chlorphenylsenföl zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver unter Bildung eines Nitrils, das mit Kali gekocht reine *Parachlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt 230° liefert. Die Ausbeute an Säure war aber äußerst gering und es scheint, als wenn die Weith'sche Reaction bei den gechlorten Anilinen nur sehr schwierig vor sich ginge.

P. Griefs (1) hat vergeblich versucht, die nach Merz und Weith (2) durch Einwirkung von CS_2 auf Amidobenzoësäure dargestellte *Schwefelharnstoffbenzoësäure* mit Quecksilberoxyd bei alleiniger Gegenwart von Wasser zu entschwefeln, um zu der kürzlich von Rathke und Schäfer (3) beschriebenen *Harnstoffbenzoësäure* zu gelangen. Anders jedoch gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das in kochendem Wasser suspendirte Gemisch von Sulfoharnstoffbenzoësäure und Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es tritt nun sofort eine vollständige Entschwefelung ein und das sehr verdünnte Filtrat giebt kochend mit HCl übersättigt eine amorphe oder aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Fällung. Die so gewonnene Säure erwies sich als identisch mit der früher von Griefs (4) durch Erhitzen von *Uramidobenzoësäure* dargestellten *Carboxamido-benzoësäure* :

(1) Ann. Chem. Pharm. 1873, 168; J. pr. Chem. [2] 9, 315. — (2) Jahresber. f. 1870, 785. — (3) Jahresber. f. 1878, 771. — (4) Jahresber. f. 1868, 710.

mguanidinsäure. — Entschwefelung der Senföle mit metall. Kupfer.



zeigt weiter, daß bei Gegenwart von Ammoniak die fclung der Sulfoharnstoffbenzoëssäure im Sinne des von n für das Sulfocarbanilid aufgeschlossenen Vorganges $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S} + \text{NH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{S}$. Zur ung der entstandenen Verbindung muß man die vom uecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure im is versetzen, worauf sie als weißer, etwas gallertartiger, nach in sehr kleine Nadeln übergehender Nieder- fällt. Sie giebt mit Mineralsäuren Doppelverbindungen, n Metallsalze und charakterisirt sich dadurch als eine re. Griefs fand die Verbindung identisch mit einer l) vor mehreren Jahren bei der Einwirkung von Cyane ne alkoholische Lösung von Amidobenzoëssäure aufge- Säure. Ihre Constitution ist jetzt als analog der nylguanidins zu betrachten und somit die Verbindung *Hybenzguanidinsäure* zu bezeichnen von der Formel :



Veith (2) nimmt Seine (3) durch Entschwefelung des foles mit metallischem Kupfer (Kupferpulver) bei Temperatur erreichte directe Ueberführung dieser n Verbindungen in die aromatischen Nitrile in Schutz ie Bemerkung A. W. Hofmann's (4), welcher der Methode vor Allem den Vorwurf macht, zu geringe zu liefern und weiter im Besonderen nicht den von estgestellten Zersetzungsproceß constatiren kann, viel- Auftreten anderer Spaltungsproducte beobachtet (5). r Einzelheiten der gegenseitigen Ergebnisse und An- üssen wir hierorts auf die citirten Abhandlungen ver-

esher. f. 1867, 411. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 722 u. Jahresber. f. 1873, 736. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 523. ch. ch. Ges. Ber. 1874, 814 u. 1020.

weisen. Der Uebergang der aromatischen Isocyanüre in die Nitrile ist von Weith noch speciell für die Tolyldreihe experimentell durchgeführt worden. Orthotoluidin wurde mittelst Chloroform und alkoholischem Kali in Isocyanür verwandelt, das Kali durch reine CO_2 ausgefällt und der Alkohol aus der filtrirten Lösung abdestillirt. Der Rückstand wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon nach einer halben Stunde hatte sich der fürchterliche Isocyanürgeruch verloren. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des beigemengten Toluidins mit salzs. Wasser destillirt. Das mit den Dämpfen übergerissene farblose Oel erwies sich als *Orthotoluolnitril*, woraus die chemisch reine, bei 102° schmelzende *Orthotoluylsäure* dargestellt wurde. Die Ausbeute an Säure betrug 8.5 Proc. Von dem betreffenden Senföl aus stellt sich die Ausbeute an Orthotoluylsäure günstiger, durchschnittlich zu 30 Proc. Es ist diese Methode mithin ohne Zweifel die beste Darstellungsart für Orthotoluylsäure.

Zur Verallgemeinerung Ihrer Synthese aromatischer Säuren durch *Entschwefelung der Senföle* haben W. Weith und A. Landolt (1) auch das Verhalten des aus Parabromanilin (aus Acetanilid) hervorgehenden Senföls gegen Kupferpulver geprüft. Sie erhielten *Parabrombenzoësäure*, die über 250° schmolz. Die Ausbeute an Säure ist in diesem Falle gering; Beilstein machte die gleiche Erfahrung bei der analogen Reaction mit Chloranilin.

A. W. Hofmann (2) hat die Natur des ätherischen Oeles des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) aufgeschlossen und dasselbe als Butylsenföl erkannt. Aus einer genauen Vergleichung mit den aus den verschiedenen isomeren Butylalkoholen dargestellten Senfölen ging mit vollster Sicherheit hervor, daß das *Löffelkrautsenföl* als das *Isosulfocyanat des secundären Butylalkohols* aufgefaßt werden muß. Das aus secundärem Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) synthetisch aufgebaute Butylsenföl

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1746. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 508.

stellte eine farblose durchsichtige Flüssigkeit vom Volumgewicht 0.944 bei 12° und von dem charakteristischen Geruche des Cochleariaöles dar; es siedete bei 159.5°. Mit wässerigem Ammoniak einige Stunden lang auf 100° erhitzt verwandelt sich das Senföle in einen schön krystallisirten, bei 133° schmelzenden Sulfoharnstoff. Das natürliche Cochleariaöl siedete bei 159 bis 163°, sein in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Thiosinnamin schmolz bei 134°. Aus rohem Pflanzenöl schied Hofmann außerdem noch durch Behandlung desselben mit concentrirter Schwefelsäure, Zersetzung des entstandenen Aminsulfates mit Kali und längere Berührung der befreiten Base mit frisch gepresstem Natriumdraht ein bei 63° siedendes *Butylamin* ab (1). — Das *Senföle des Isobutylalkohols* (Isobutylcarbinols) siedet bei 162° und hat bei 14° das Volumgewicht 0.9638; sein Sulfoharnstoff schmilzt bei 93.5°; das dem Senföle entsprechende Amin ist eine bei 65.5° siedende Flüssigkeit (2). Das aus normalem Butylcyanat dargestellte normale *Butylsenföle* siedet bei 167° und liefert mit Ammoniak einen langsam krystallinisch erstarrenden, bei 79° schmelzenden Harnstoff. — Versuche, auch das Senföle des tertiären Butylalkohols (Trimethylcarbinols) darzustellen, blieben unvollendet; Hofmann theilt aber bei dieser Gelegenheit Seine von Ihm bei der Darstellung des Amins des tertiären Alkohols gemachten Erfahrungen mit, worauf wir an dieser Stelle speciell verwiesen haben wollen.

Der Synthese des Cochleariaöles läßt A. W. Hofmann (3) die Darstellung des *Crotonylsenföles* folgen. Zur Darstellung des hierzu erforderlichen Crotonylamins wurde bei 148 bis 149°

(1) Dieses Butylamin wurde wieder in das Senföle zurückgeführt. Will man bei kleinen Mengen Substanz die volle Ausbeute an Senföle erzielen, so empfiehlt es sich mit gewogenen Quantitäten zu arbeiten, weil ein Ueberschuß von Sublimat viel Senföle zerstört. Man wägt das Amin am besten als Chlorhydrat, macht die Base frei, sättigt mit CS₂ bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und destillirt alsdann das Salz mit 1 Mol. Sublimat auf 2 Mol. Amin. Gerade die Hälfte des Amins bleibt in der Form von Chlorhydrat alsdann zurück. — (2) Jahresber. f. 1869, 684; f. 1870, 486. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 514.

siedendes Butylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° behandelt. Schon nach einigen Stunden hat sich in den geschlossenen Röhren reichlich Bromammonium ausgeschieden. Aus der noch stark ammoniakalischen Alkohollösung wurde durch Zusatz von Wasser ein sehr flüchtiger bromhaltiger Körper ausgefällt, der sich bei tagelangem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° und selbst auf 200° nicht weiter veränderte. Nach den Erfahrungen in der Aethylenreihe war in dem Reactionsproducte des Butylenbromids mit Ammoniak ein sehr complexes Gemenge zu erwarten (neben Butylendiamin Dibutylendiamin und selbst butylenirte Triamine), allein die Zahl der auftretenden Körper mehrte sich in dem vorliegenden Falle noch durch ein additionelles Moment, nämlich durch die gleichzeitige Bildung einer Reihe von Monaminen, der Crotonylamine, aus dem Butylendibromid offenbar entstanden durch Abspaltung von BrH und subsequente Amidirung des entstandenen Monobromids.

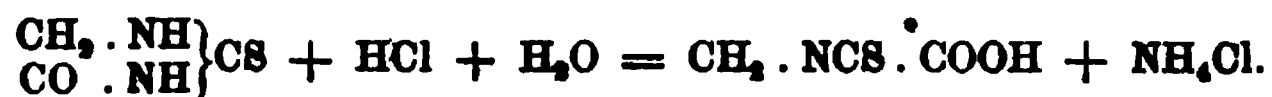
• Die nach Behandlung des Reactionsproductes mit Alkali erhaltene basische Flüssigkeit siedete zwischen 80 und 300°. Da an eine Trennung dieser Basen durch fractionirte Destillation nicht zu denken war, so wurde das Rohproduct direct auf Crotonylsenföl weiter verarbeitet. Zu dem Ende wurde das Gemenge der Basen destillirt und von Zeit zu Zeit eine Probe mit Alkohol und CS₂ gekocht, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Sublimatlösung zur Senfölbildung erhitzt. Die über 120° siedenden Antheile konnten, da sie kein Senföl mehr gaben, nunmehr von der Verarbeitung ausgeschlossen werden. Das schließlich aus den niedrig siedenden Antheilen gewonnene Senföl bildete eine farblose Flüssigkeit von scharfem, allylsenföligem, von dem des Löffelkrautes wesentlich verschiedenem Geruch, welche bei etwa 179° siedete. Mit starkem Ammoniak erstarrt das Crotonylsenföl zu einem schön krystallisirten, bei 85° schmelzenden Sulfoharnstoff (Allylthiosinnamin schmilzt bei 70°).— Aus der erzielten Ausbeute an Senföl zu schließen ist die Menge des nach dem beschriebenen Verfahren erzeugten Crotonylamins im Verhältniß zur Quantität der gleichzeitig gebildeten Nebenproducte eine geringe zu nennen. Da Crotonylamin nur indirect

aus Butylenbromid ($C_4H_8Br_2$), direct aber durch Abspaltung von BrH aus Crotonylbromid (C_4H_7Br) entsteht, so wurde zunächst letzteres aus ersterem mit alkoholischem Kali isolirt. Das auf diesem Wege sehr leicht als bei 90° siedende Flüssigkeit zu gewinnende Crotonylbromid konnte aber auf keine Weise durch Ammoniak in Crotonylamin übergeführt werden. Da gleichzeitig sich der oben erwähnte, aus der Alkohollösung mit Wasser gefällte, sehr flüchtige bromhaltige Körper als Crotonylbromid erwies, so darf man nun schliessen, dass dann nur vom Butylenbromid aus Crotonylamin entsteht, wenn das Ammoniak mit der sich abspaltenden Crotonylverbindung in *condicione nascendi* zusammentrifft. — Bei analoger Behandlung des *Amylenbromids* gelangte Hofmann zu ganz ähnlichen Resultaten. — Versuche, die angestellt wurden zur Erlangung eines *Vinylsenföles*, sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.

Nach J. Volhard (1) lässt sich *Glycolylsulfoharnstoff* (2) nicht in glatter Reaction durch Quecksilberoxyd (-cyanid), Silberoxyd, Kupferoxyd und Ammoniak entschwefeln. Es scheidet sich zwar Schwefelmetall ab, die Producte des Processes sind aber schmierige, nicht leicht zu untersuchende Massen. Um gleichzeitige Oxydationswirkung auszuschliessen, wurde nun zur Entschwefelung concentrirte wässrige schweflige Säure angewendet. Damit in verschlossenen Röhren auf 130 bis 150° erhitzt, giebt der Glycolylsulfoharnstoff nur zum Theil seinen Schwefelgehalt ab, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelsäure und reichlich viel Ammonsalz. Wird nur kurze Zeit erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit, ohne dass sich bereits Schwefel abgeschieden hat, zu einem Krystallbrei, während die Mutterlaugen beträchtliche Mengen von Ammoniaksalz einschliessen. Volhard beobachtete nun, dass sich diese mit grosser Krystallisationsfähigkeit begabte Verbindung durch Einwirkung von Säuren überhaupt auf Glycolylsulfoharnstoff bildet. Es genügt

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 6; N. Rep. Pharm. 22, 144. — (2) Jahresber. f. 1878, 766.

hierzu, die wässrige Lösung des salzs. Glycolylsulfoharnstoffs während einiger Zeit im Sieden zu erhalten, um allen Harnstoff in den neuen Körper überzuführen. Die Reaction verläuft analog der Einwirkung der Säuren, resp. Alkalien auf Amide :



Die Verbindung ist mithin eine Essigsäure, in welcher ein Atom H durch das dem Sulfocyan isomere Radical der Senföle ersetzt ist, also als eine *Senfölessigsäure* zu bezeichnen. Die Senfölessigsäure ist in heissem Wasser äusserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sie krystallisirt in grossen rhombischen Blättern, schmilzt und sublimirt schon unterhalb der Temperatur des siedenden Wassers und zeigt saure Reaction. Die Senfölessigsäure bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff in grosser Menge, wenn man der Mischung zuerst etwas Wasser zusetzt, dann vorsichtig anwärmt, die sich von selbst einleitende Reaction abwartet und schliesslich mit viel Wasser längere Zeit kocht. Das zum recht vollkommenen Gelingen dieser Darstellung einzuhaltende specielle Verfahren beschreibt Volhard sehr eingehend und sei hier darauf verwiesen.

Nach Untersuchungen von Eug. Sell und G. Zierold (1) entsteht *Isocyanphenylchlorid* durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsenföl. Zu diesem Zweck leitet man unter Abkühlung durch eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volum Chloroform einen langsamen Strom von Chlor so lange, bis die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht gelb gefärbt erscheint. Man destillirt nun Chloroform und gebildeten Chlorschwefel ab und fractionirt den Rückstand im Wasserstoffstrom. So erhält man eine schwere gelbliche, bei 211 bis 212° constant siedende Flüssigkeit von stechendem, äusserst unangenehmem, die Respirationsorgane heftig reizendem Geruch. Sell und Zierold nennen diesen neuen Körper *Isocyanphenylchlorid*, indem Sie

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1228.

ihm die folgende Formel : $C_6H_5-N=C$
 nylchlorid und Eisessig reagiren schon
 unter Erwärmung und Entbindung vor
 ander ein. Die Reaction wird schließ
 Ende geführt. Aus dem Reactionsprod
 bei 111 bis 112° schmelzende Blättchen
 gleichzeitige Auftreten von Acetylchlori
 selben in Anilin nachgewiesen) bei c
 exacten Beweis, daß diese in folgende



und



Isocyanphenylchlorid und Silberoxyd (sel
 sich heftig von selbst unter Bildung von
 wasserstoff führt Isocyanphenylchlorid
 Phenylsenföhl zurück. Mit Anilin erfo
 Sinne der folgenden Gleichung :



Das salzs. Salz der entstehenden Base,
phenylguanidins, krystallisirt aus wässe
 weißen Blättern (Schmelzpunkt 207°).
 geschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt lie
 Diphenylharnstoff; mit Methyl und
 spaltung von HCl und Chlormethyl(-H

Phenylreihe : $CO \left\{ \begin{array}{l} O \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ und $\cdot CO$

Ammoniak erstarrt mit reinem Isocyanph
 differenten Harz. Als eine Probe von Iso
 nur der Chlorschwefel und das Chlorof
 wässrigem Ammoniak digerirt wurde,
 Erkalten der das entstandene Harz
 schöne weiße, leicht rein zu erhalten
 Die analytischen Resultate weisen für

Formel : $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NC} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$ hin und muß zur Erklärung seiner Bildung die Gegenwart eines gechlorten Isocyanphenylchlorids in dem zur Verwendung gelangten Rohmaterial angenommen werden. Mit festem Kali der Destillation unterworfen liefert er Chloranilin.

Guanidine.

J. Volhard (1) hat die Entstehung von *Guanidin aus Rhodanammonium* unter dem Einflusse hoher Temperaturen entdeckt. *Sulfoharnstoff*: Die Bildung von rhodanwasserstoffsauerm Guanidin aus Sulfoharnstoff bei der Rhodanammonschmelze ist die Ursache der geringen Ausbeute an Sulfoharnstoff, ebenso wie die Eigenschaft des letzteren, bei 160 bis 170° wieder in Rhodanammonium zurück verwandelt zu werden. Um eine gute Ausbeute an Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium zu erhalten, ist es erforderlich, dasselbe nicht über seinen Schmelzpunkt hinaus zu erhitzen. Die erhaltene zerriebene Schmelze extrahirt man mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes an kaltem Wasser, welches gerade ausreicht, alles Rhodanammonium aufzunehmen und verhältnißmäßig nur wenig Sulfoharnstoff löst. Auf die Aufführung einer Anzahl beachtenswerther Eigenschaften des Sulfoharnstoffs sei hier verwiesen. — *Guanidin aus Rhodanammonium resp. Sulfoharnstoff*. Um das Rhodanammonium in Guanidin überzuführen ist es nicht nöthig, die Hitze über 170° zu steigern, weil gerade bei dieser niederen Temperatur allem Anschein nach die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muß das Erhitzen etwa 100 bis 120 Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa 180 bis 190°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden. Der

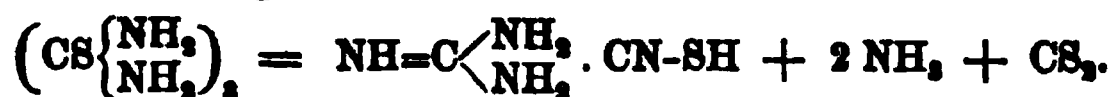
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 92; J. pr. Chem. [2] 21, 10; N. Rep. Pharm. 22, 148.

Synthese des Guanidins aus Rhodanammonium.

stand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus wasserstoffs. Guanidin (durch Umkrystallisiren aus Wasser Alkohol zu reinigen). Gasförmige Zersetzungsproducte CS_2 u. s. w.) treten bei Innehaltung der obigen Temperaturgrenzen nicht auf. Das zweite bei der Rhodanammonium- als krystallinisches Sublimat auftretende Zersetzungsproduct erwies sich als sulfokohlens. Ammoniak (Salz Zeise's). Ausbeute an Guanidin hatte ein so vollständig befriedigendes Resultat, daß man nunmehr diesen Körper mit geringer Mühe kaum nennenswerthen Kosten in jeder Menge gewinnen kann.

Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungsverfahrens anlangt, so ist wohl zunächst ein Uebergang des Rhodanammoniums in Sulfoharnstoff anzunehmen. Letzterer verunreinigt beim Erhitzen die Elemente des H_2S , um in Cyanid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Ammonium zu Rhodanguanidin vereinigt. Diese letztere Verbindung, die Vereinigung von Cyanamid mit Rhodanammonium, hat Volhard durch das Experiment genau und bestätigt gefunden. Die Bildung endlich des Zeise-Salzes erklärt sich daher, daß der aus dem Sulfoharnstoff abspaltende H_2S sofort mit einem anderen Theil des Ammoniums zu sulfokohlens. Ammon zusammentritt. — Aus dem erhaltenen rhodanwasserstoffsäuren Guanidin andere Substanzen zu gewinnen, versetzt man dessen Lösung mit kohlens. Kali. Auf 100 Thl. Rhodanguanidin 58 Thl. reines Kaliumcarbonat, dampft stark ein und extrahirt nun alles Rhodankalium durch Auskochen mit Weingeist (200 Thl.), filtrirt und wäscht das Filtrat mit Alkohol nach. Zurück bleibt kohlens. Guanidin, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser von den letzten noch anhaftenden kohlensäuren Kali's befreien kann. Gleichzeitig mit Volhard erhielt G. Delitsch (1) Guanidin durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium. Erhitzt man Rhodanammonium im Oelbade auf etwa 220° , so entweichen

Ströme von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff. In Folge secundärer Bildung treten außerdem die charakteristischen Krystalle des von Zeise beschriebenen trisulfocarbonsauren Ammoniaks auf; auch Rhodan ammonium lässt sich in der Vorlage nachweisen. Der Rückstand im Kolben besteht zur Hauptsache aus Rhodanguanidin, mit nur noch geringen Mengen von Rhodan ammonium und Sulfoharnstoff verunreinigt. Die Reaction scheint bei dieser hohen Temperatur (s. oben Volhard) nach folgender Gleichung zu verlaufen :

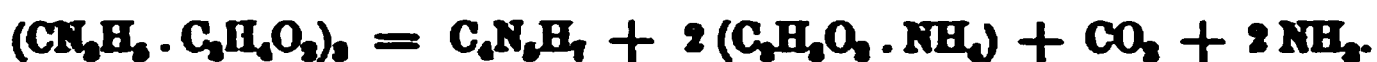


Die Rohschmelze von Rhodanguanidin wird so lange aus Wasser umkrystallisirt, bis Thalliumoxydlösung damit rein weisses Rhodanthallium fällt. *Rhodanguanidin* bildet grosse, farblose, biegsame Blätter von eigenthümlichem Fettglanz; leicht löslich in Wasser und Alkohol; Schmelzp. 118° ; über 150° erhitzt tritt Zersetzung ein unter Ammoniakentwicklung und Hinterlassung von Melam. Alle anderen Salze müssen vom Rhodanguanidin aus durch doppelte Umsetzung isolirt werden.

H. Nencki (1) machte Mittheilungen über *Guanamin*, eine neue, durch Erhitzen von essigs. Guanidin entstehende Base. Zu ihrer Darstellung erhitzt man trockenes essigs. Guanidin auf dem Sandbade in einem Fractionirkölbchen. Zunächst geht etwas Wasser und Essigsäure über; später folgt eine reichliche Entwicklung von Ammoniak, bis endlich die kochende Flüssigkeit eine constant bleibende Temperatur von 228 bis 230° angenommen hat. Man erhält sie etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur, lässt hierauf erkalten und extrahirt mit heissem Wasser, das nach Hinterlassung eines geringen amorphen Restes (2) beim Erkalten zu einer Gallerte, dem essigs. Salze

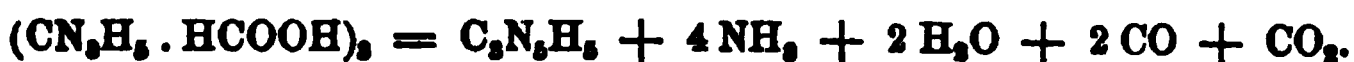
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 775, 1584. — (2) Eine dem Ammelin ähnliche Substanz; giebt mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das beim Erhitzen des essigs. Guanidins übergehende Destillat, hauptsächlich aus essigs. Ammon bestehend, scheidet schon während des Erhitzens und noch mehr nach dem Abkühlen der Flüssigkeit rhombische Krystalle aus, die mit Kali erwärmt NH_3 entwickeln und in Guanamin übergehen.

der neuen Base, gesteht. Aus dem abfiltrirten und gut abgepressten Salz setzt man die Base mit Kali- oder Natronlauge in Freiheit. 50 g ursprünglich kohleens. Guanidin geben bei gut gelungener Operation 10 g der neuen Substanz. Als Nebenproducte treten bei dieser Reaction essigs. Ammon, Ammoniak und Kohlensäure auf, was auf folgende Zersetzungsgleichung deutet :

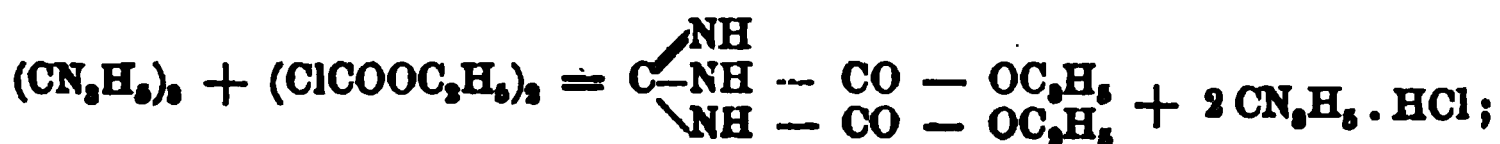


Das gleichzeitig auftretende Wasser wird aus dem essigsäuren Ammon durch Acetamidbildung eliminirt. Das Guanamin hat die Formel $\text{C}_4\text{N}_5\text{H}_7$ und ist eine schwache Base, die mit Säuren und Salzen gut krystallisirende Verbindungen giebt. Sie ist in Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem, sehr leicht aber in heißem Wasser, woraus sie in perlmutterglänzenden Blättern, mitunter auch rhombischen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie aber schon beim Trocknen an der Luft wieder verlieren. Guanamin wird von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt; concentrirte Säure giebt damit ein tief gelb gefärbtes Product, das aus verdünnter Lösung durch Ammoniak in amorphen Flocken fällt; beim Kochen mit starker Kalilauge erleidet das Guanamin Zersetzung unter Entbindung von Ammoniak. Das Guanamin ist geschmack- und geruchlos; auch ist es nicht giftig (es passirt den thierischen Organismus zum größten Theil unverändert); es schmilzt bei 265° und sublimirt zum Theil ohne Zersetzung.—*Formoguanamin* entsteht in ähnlicher Weise aus ameisens. Guanidin, wie Guanamin resp. *Acetoguanamin* aus essigs. Guanidin. Sobald die Temperatur der Schmelze des ameisens. Salzes 200° erreicht hat, erhitzt man noch so lange, bis Ausscheidung von Krystallen eintritt. Nach wenigen Minuten läßt man erkalten und versetzt mit dem gleichen Volum kalten Wassers. Die zurückbleibende Base wird nun in heißem Wasser gelöst und durch Zusatz einer conc. Lösung von Oxalsäure in das in kaltem Wasser unlösliche oxals. Salz verwandelt, woraus sie mit Aetzkali in weißen rhombischen Nadeln abgeschieden werden kann. 56 g ameisens.

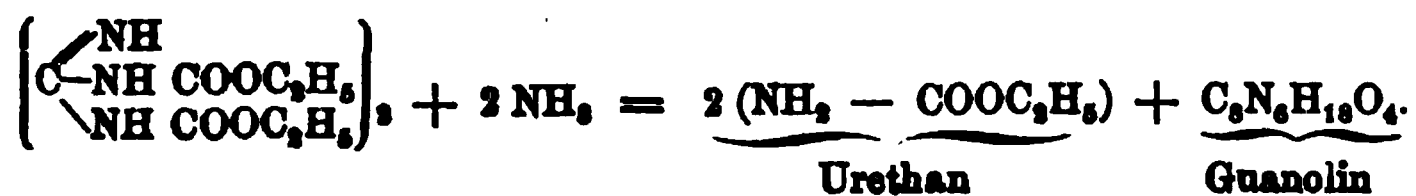
Salz geben etwas über 9 g der freien Base, entsprechend nahezu 50 Proc. der theoretischen Ausbeute. Da bei dieser Operation Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und Kohlenoxyd als Spaltungsproducte auftreten, so entspricht der Verlauf der Reaction der Gleichung :



Das Formoguanamin hat die Formel $\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5$. Es ist eine schwache Base, leicht löslich in heißem Wasser und nur wenig in Alkohol, die mit Säuren leicht lösliche krystallisirende Salze (das oxals. Salz ist sehr schwer löslich) liefert. Sie schmilzt noch nicht bei 350° und krystallisirt aus Wasser wasserfrei. — *Chloressigs. Guanidin* auf 170° erhitzt verkohlt zum Theil stark, theilweise bleibt es unverändert; ein Glycolylguanamin aber hatte sich nicht gebildet. — Nencki hat auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Guanidin in den Kreis Seiner Untersuchungen gezogen. Zu diesem Zweck wurde zu einer concentrirten alkoholischen, in einem Kölbchen befindlichen Lösung der freien Base unter Abkühlung allmählich Chlorkohlensäureäther hinzugesetzt. Die sich ausscheidenden Krystallnadeln sind der *Guanidodikohlensäureäther* :



Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten nur salzs. Guanidin. Der Guanidodikohlensäureäther ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; auch in verdünntem Weingeist in der Wärme ziemlich löslich und am besten daraus krystallisirbar. Schmelzp. 162° . Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen ihn leicht. Interessant ist sein Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak; damit im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt erhält man nicht Guanidodikohlensäurediamid, sondern *Guanolin*, gemäß der Gleichung :



Die Bildung dieser neuen Base beruht somit auf einer einfachen Addition des Guanidins zu Guanidodikohlensäureäther. — Ihre Entstehung wurde auch einmal beobachtet, als Nencki eine wässrige Lösung von Guanidin (sie enthielt etwas Ammoniak) mit Chlorkohlensäureäther behandelte. Das Guanolin krystallisiert aus wässriger oder weingeistiger Lösung in rhombischen Blättern mit 1 Atom Krystallwasser. Die wasserhaltige Base schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 114 bis 115°. — Nach allem hier Mitgetheilten beruht die Entstehung des Formosowie des Acetoguanamins auf einer Synthese, die unter den bekannten synthetischen Methoden zur Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen kein Analogon hat. Einfaches Austreten von NH_3 (resp. der Amidogruppen) und daraus hervorgehende Bindung der befreiten Kohlenstoffvalenzen erzeugen hier Verbindungen mit 3 (das Formoguanamin) und mit 4 (das Acetoguanamin) Kohlenstoffatomen im Molekül. — Am Schluss der Abhandlung entwickelt Nencki Seine vorläufigen Ansichten über die beiden eben genannten Basen zukommenden Structurformeln.

E. Baumann (1) hat *Sarkosin* auf *salzs. Guanidin* in der Hitze einwirken lassen. Während Harnstoff und Guanidin in diesem Falle unter Ammoniakabspaltung zu Dicyandiamidin (2) zusammentreten, bildet sich bei der erstgenannten Reaction nur eine Verbindung von *salzs. Guanidin* und *Sarkosin*, und nicht, wie theoretisch zu erwarten, Kreatin. Dieselbe Verbindung entsteht bereits, wenn man eine alkoholische Lösung von *salzs. Guanidin* eine Zeit lang mit *Sarkosin* kocht. *Salzs. Guanidin-Sarkosin* ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich daraus in schönen tafelförmigen Krystallen aus, welche aber unter geeigneten Umständen wieder leicht in ihre Componenten zerfallen (so z. B. durch Platinchlorid, Quecksilberoxyd u. s. w.).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1151. — (2) Dieser Bericht S. 788.

Beim Digeriren von kohlensaurem Guanidin mit Benzoë-säureanhydrid bei 100° erhielt David Mc. Creath (1) einen dibenzoylirten Harnstoff (Schmelzp. 210°), welcher identisch ist mit dem von E. Schmidt (2) aus Benzamid und flüssigem Phosgen dargestellten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung :



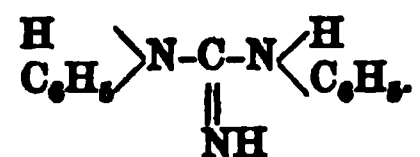
Dibenzoylharnstoff krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln; beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure spaltet er sich in Benzoëssäure und Ammoniak.

A. Brückner (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Nitroderivate des Sulfocarbanilids fortgesetzt. Die Dinitroverbindung, welche Er aus Nitranilin (aus Dinitrobenzol) und Schwefelkohlenstoff schon früher erhielt, bildet sich bedeutend leichter, wenn nach der Methode von Merz und Weith 1 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Nitranilin zu der alkoholischen Lösung von Nitranilin und Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt wird (CS_2 muß im Ueberschuß da sein). Es ist Brückner nicht gelungen, das bei der Spaltung des Dinitrosulfocarbanilids in Aussicht gestellte Nitrophenylsenföl aufzufinden, Er bekam neben Nitranilin nur Harze. — Die Entschwefelung des *Dinitrosulfocarbanilids* mittelst Bleioxyds gab zwar ein *Dinitrocarbanilid*, doch ist dasselbe nicht ganz rein erhalten worden (kleine gelbe Nadeln von über 100° liegendem Schmelzpunkte). — Die Entschwefelung in Gegenwart von Ammoniak gab ein *Dinitrodiphenylguanidin*, welches durch Ausziehen mit HCl aus dem harzigen Reactionsproducte isolirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt bildet es kleine gelbe glänzende, bei 190° schmelzende Blättchen; kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das *Mononitrosulfocarbanilid* ist am besten durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Nitranilin und Phenylsenföl und Digeriren der geschmol-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1739. — (2) Jahresber. f. 1872, 690. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1284. — (4) Jahresber. f. 1873, 775.

zenen Masse bei 100° zu erhalten. Es krystallisirt in gelben Krusten oder kleinen Nadeln und schmilzt bei 145°. Mit Bleioxyd entschweifelt liefert es ein in hellgelben Nadeln krystallisiertes, bei 187° schmelzendes *Mononitrocarbanilid*. In Gegenwart von Ammoniak entschweifelt giebt das Mononitrosulfocarbanilid eine gelbe krystallinische Base vom Schmelzp. 131 bis 132°, ein *Mononitrodiphenylguanidin*. In Gegenwart von Anilin entschweifelt giebt es gleichfalls eine Base : ein *Mononitrotriphenylguanidin*, von dem jedoch nur das Platindoppelsalz analysirt wurde.

W. Weith und B. Schröder (1) haben auf Grund umfassender Untersuchungen über die verschiedenen Diphenylguanidine nachgewiesen, daß die seither als α - und β -Diphenylguanidine unterschiedenen Basen identisch sind, daß überhaupt bis jetzt nur ein Diphenylguanidin existirt und daß dieses mit größter Wahrscheinlichkeit als symmetrisches oder α -Diphenylguanidin betrachtet werden muß, constituirt also nach der Formel :

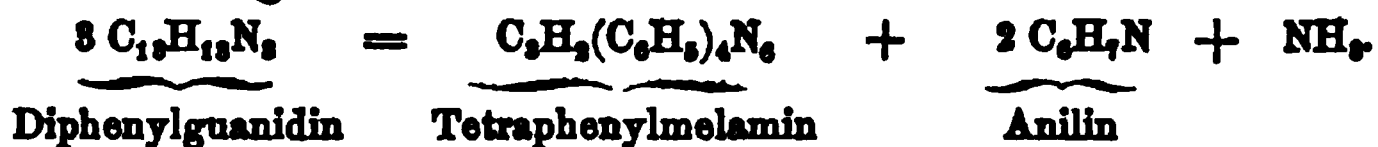


A. W. Hofmann (2) hat die Darstellung des *Diphenylguanidins* aus Anilin und Chlorcyan von Neuem ausgeführt und bestätigt das von Weith und Schröder gewonnene Resultat (s. vorigen Abschnitt). Hofmann knüpft hieran einige Betrachtungen über die Natur der von Ihm 1848 entdeckten, *Melanilin* genannten und später als Diphenylguanidin erkannten Base vom Schmelzpunkt 131°. Schliesslich berichtet Hofmann eine früher von Ihm gemachte Beobachtung (3) dahin, daß bei der Einwirkung von Anilin auf salzsaures Guanidin nicht Diphenylguanidin, sondern einfach Diphenylharnstoff gebildet wird. Ein Theil des Guanidinsalzes war also in diesem Falle unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 937. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 947. — (3) Jahresber. f. 1868, 688.

Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung in Harnstoff übergegangen, welcher sich alsdann durch das Anilin phenylirt hatte. Diese Versuche wurden übrigens mit einem aus Chlorpikrin und Ammoniak gewonnenen Guanidinsalze dargestellt, welchem hartnäckig eine kleine Menge gelber klebriger Materie anhaftete. Als Hofmann den Versuch mit einem nach Volhard's neuer Methode dargestellten völlig trockenen Präparate wiederholte, wurde der Diphenylharnstoff nicht wieder erhalten.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170 bis 180° hat A. W. Hofmann (1) *Tetraphenylmelamin* dargestellt. Der so erhaltene Harzkuchen wird in Alkohol gelöst und nun die Lösung entweder verdampft, oder mit Wasser gefällt. Der auf die eine oder die andere Art gewonnene Körper erstarrt, der Ruhe überlassen, allmählich krystallinisch, oft erst nach langer Zeit. Erwärmung, Lösung der Verbindung in Alkohol und Wiederfällen mit Wasser oder Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkali kann diese Umwandlung wesentlich beschleunigen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des zur Krystallmasse gewordenen Rohproductes aus Alkohol erhält man meist radial vereinigte und schliesslich verfilzte Nadeln, welche in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind und bei 217° schmelzen. Sie besitzen die Formel $C_{27}H_{22}N_6$ und können als ein 4fach phenylirtes Melamin aufgefasst werden, entstanden nach der Gleichung :

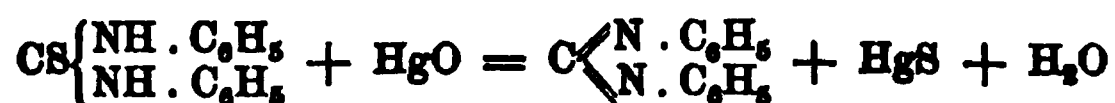


Das Chlorhydrat dieser Base bildet längliche rhombische Prismen, das Platinsalz rhombische Nadeln, das salpetersaure Salz feine Nadeln. Siedende Salzsäure läst Tetraphenylmelamin völlig unverändert; Triphenylmelamin zersetzt sich schon beim bloßen Aufkochen damit unter Wasseraufnahme in Ammoniak und cyanursaures Phenyl. — Im Anschluß an diese Versuche hat Hofmann noch das *Ditolylguanidin* dargestellt durch Ent-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1786.

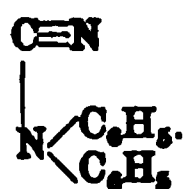
schwefelung des Ditolylsulfoharnstoffs (Schmelzp. 176°) in Gegenwart von Ammoniak. Diese Substanz, eine schöne, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 168° schmelzende Base, ist offenbar identisch mit dem von Wilson (1) durch Einwirkung des Chlorecyans auf Paratoluidin erhaltenen Körper. Das Ditolylguanidin verhält sich erwärmt genau wie das Diphenylguanidin. Unter Entwicklung von Ammoniak hinterbleibt ein allmählich, wenn auch langsam krystallinische Structur annehmendes Harz, welches sich wohl bei näherer Untersuchung als ein *tetratoluyirtes Melamin* ausweisen wird. Das salzs. Salz dieser Base bildet feine concentrisch vereinigte Nadeln.

Trägt man, nach W. Weith (2), in eine heisse Benzollösung von Sulfocarbanilid allmählich Quecksilberoxyd im Ueberschuss ein und filtrirt nach beendeter Einwirkung, so enthält die Flüssigkeit einen äußerst leicht löslichen Körper, der beim vollständigen Verdunsten des Benzols als farbloser oder schwach gelblicher Syrup zurückbleibt und allmählich glasig erstarrt. Er wurde durch Destillation gereinigt. Diese schwer verbrennliche Verbindung besitzt die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. Weith nannte sie *Carbodiphenylimid* (Diphenylcarbimid). Durch die Reaction :

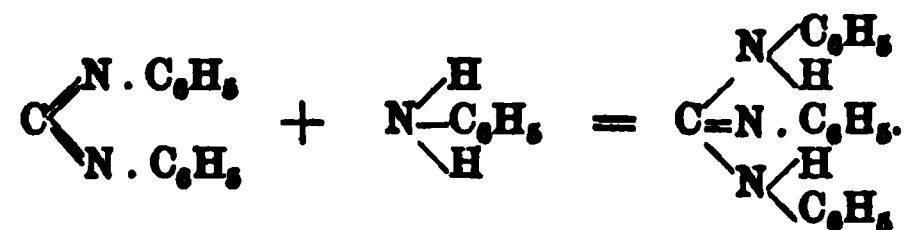


bestätigt Weith Seine Vermuthung, dass das Verhalten der zweifach substituirten Harnstoffe gegen Metalloxyde genau entsprechend ist demjenigen der einfach substituirten, dass also in erster Linie in beiden Fällen immer ein substituirtes Cyanamid entsteht. Erst durch Wasseraufnahme geht alsdann dieses in den zugehörigen Harnstoff über. Bei obiger Reaction konnte nur die Bildung sehr geringer Spuren von Carbanilid nachgewiesen werden. Seiner Bildung und seinen Reactionen nach ist das Carbodiphenylimid (diphenylirtes Carbodiimid) isomer mit dem eigentlichen Diphenylcyanamid :

(1) Jahresber. f. 1850, 442. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 10.



Beim Erhitzen verbreitet das Carbodiphenylimid einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch, mit viel Luft verdünnt an Zimmt erinnernd (1). Das salzs. Salz (durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung der Base erhalten) ist ein blendend weißer krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Beim Stehen über Schwefelsäure polymerisirt sich allmählich das Carbodiphenylimid zu einer zuerst porcellanartigen, später krystallinischen Masse, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wird. Nach wiederholtem Auskochen mit Benzol schmilzt diese Verbindung bei 168 bis 170°. — Mit Wasser geht das Carbodiphenylimid in Diphenylharnstoff über, wobei die Gegenwart von Säuren nicht erforderlich ist; man erreicht seinen Zweck schon durch anhaltendes Kochen mit wässerigem Weingeist. — Anilin und Carbodiphenylimid (resp. das salzs. Salz, desgleichen auch das polymerisirte, bei 168 bis 170° schmelzende Product) vereinigen sich direct zu α -Triphenylguanidin nach der Gleichung:

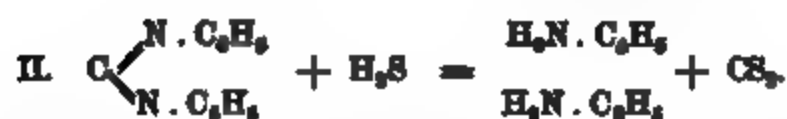
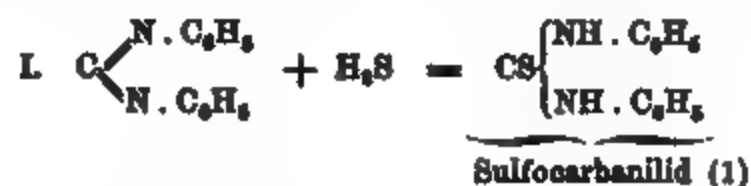


Auch mit Ammoniak verbindet sich das Carbodiphenylimid mit größter Leichtigkeit, wahrscheinlich zu Diphenylguanidin. — H_2S gegen Carbodiphenylimid. Erhitzt man die geschmolzene Base im H_2S -Strom auf ca. 170°, so wird hierbei nur ein Theil derselben in Sulfocarbanilid verwandelt, während ein anderer Theil einer tiefer greifenden Zersetzung verfällt, als deren Producte Weith Anilin, Schwefelkohlenstoff und α -Triphenylgua-

(1) Genau dasselbe beobachtet man bei der Destillation des α -Triphenylguanidins. Wahrscheinlich zerfällt dieses hierbei in Carbodiphenylimid und Anilin, welche sich beim Erkalten wieder zu Triphenylguanidin vereinigen (siehe unten).

Tetraphenylguanidin u. polymerisiertes Diphenylcyanamid.

nachwies. Als einfachster Ausdruck dieser Zersetzung
somit die folgenden Gleichungen betrachtet werden :



ldung des α -Triphenylguanidins erklärt sich einfach durch
wirkung von entstandenem Anilin auf noch unzersetztes
lphenylimid. — Die gleichen Producte wie oben liefert
zs. Salz der Base, nur erhält man außerdem Ströme von
nd etwas Phenylsenföl, das seine Entstehung der Ein-
g der Salzsäure auf Sulfocarbonilid verdankt. — Auffal-
Ähnlichkeit in den Reactionen theilt das Carbodiphe-
l mit dem einfachen Cyanamid; auf Grund dieser Analogie
t dann die Strukturformel $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH} \end{array}$ für das Cyanamid einen
Grad von Wahrscheinlichkeit.

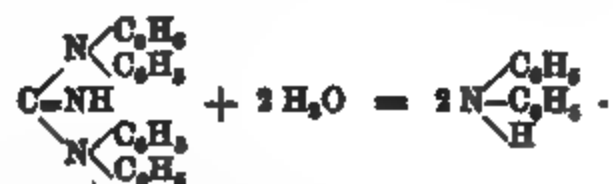
ii der Einwirkung von gasförmigem Chloreyan auf ge-
zenes Diphenylamin erhielt W. Weith (2) *Tetraphenyl-*
in (das erste tetrasubstituirte Guanidin); bei Anwendung
hoher Temperaturen findet sich neben einer geringen
der neuen Base ein *polymeres Diphenylcyanamid* in be-
cher Menge. Auf eine Lösung von Diphenylamin in
ist Chloreyan ohne jede Wirkung. Zur Darstellung des
henylguanidins erhitzt man Diphenylamin im Oelbade auf
170° und leitet während einiger Stunden reines Chlor-
s ein. Man löst nun in Alkohol, versetzt mit HCl und
die Lösung in viel Wasser zur Entfernung des unver-

Uebrigens kann Sulfocarbonilid, wie Weith und Mers beobachteten,
nach Einwirkung von H₂S auf α -Triphenylguanidin entstehen. Der Ein-
des CS₂ bei hoher Temperatur auf mitentstandenes Anilin schreibt
nur untergeordnete Bedeutung zu. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber.
3.

änderten Diphenylamins. Die filtrirte, stark eingedampfte Lösung scheidet beim Erkalten eine Oelschicht ab, die allmählich zu grossen Krystallen von salzs. Tetraphenylguanidin erstarrt. Man scheidet die freie Base mit Natronlauge ab und krystallisirt sie aus Ligroin um. Das Tetraphenylguanidin krystallisirt in grossen wohlausgebildeten, lebhaft diamantglänzenden octaëdrischen Formen des orthorhombischen Systems. Die Krystalle stellen Pyramiden dar, mit denen bisweilen noch Quer- und Längsflächen combinirt sind (nach Kennigott). Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; Schmelzp. 130 bis 131° (1). Beim Ausfällen aus ihren Salzlösungen mit Natron verhält sie sich genau so wie α -Triphenylguanidin. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und durchgängig gut krystallisirend. Das *salzs. Salz* ist sehr leicht löslich und krystallisirt in (wahrscheinlich) rhombischen Tafeln mit 5 Molekülen H_2O ; es verwittert an der Luft. Seine Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid fällt daraus einen rostfarbenen Niederschlag, der sich nach längerer Zeit in grosse gelbe hexagonale Tafeln eines *Eisendoppelsalzes* verwandelt. Das *Platindoppelsalz* ist ein hellgelber Niederschlag, der aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich, in glänzenden Blättchen krystallisirt. Das *Nitrat* krystallisirt aus siedendem Wasser in langen atlasglänzenden, büschelig gruppirten Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das *schwefels. Salz* ist ebenfalls sehr schwer löslich in kaltem Wasser; es bildet feine Nadeln. Das *Jodhydrat* krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln. *Tetraphenylguanidinchlorat* stellt einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag dar. Es ist so schwer löslich, dass es aus einprocentigen Guanidinsalzlösungen durch Zusatz von Kaliumchlorat herausfällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salz in der Kälte schön ziegelroth, indem die Lösung eine erst violette, später blaue Färbung annimmt. Chroms. Kalium

(1) Die Schmelzpunkte der symmetrischen phenylirten Guanidine nehmen mit der Anzahl der Phenylgruppen ab. Di- 147°, Tri- 148° u. Tetraphenylguanidin 180°.

fällt Tetraphenylguanidinsalzlösungen bei Wasser und Chlorkalk bewirken in der Lauge dicke weiße Niederschläge. Concentrirte reine Base in der Kälte farblos, beim Erhitzen roth-violett. CS_2 ist ohne Wirkung bei 180° . — *Verhalten des Tetraphenylguanidins*. Erhitzt man das salzsaure Salz mit festem Wasserbade, so beginnt schon bei 200° Zersetzungsproducte traten nur Ammoniak und gleichzeitig frei werdende CO_2 wurde letztere konnte aber bequem nachgewiesen. Umsetzung der Base mit HCl in geschlossener Röhre bis 340° ist die Umwandlung in eine vollst. Spaltungsproducte sind hierbei dieselben. Es läuft also die Reaction für beide Fälle ab:



d. h. das bei der Einwirkung von Chlorcyan erhitzenes Diphenylamin entstehende Product enthält die Benzolreste symmetrisch im Molekül ist mithin als ein α -Tetraphenylguanidin. Entstehung erklärt sich im Sinne der folgenden Reactionen:

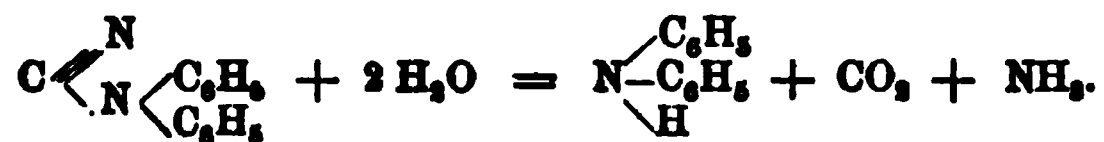


und



Lässt man die Einwirkung des Chlorcyan bei niedriger Temperatur (250°) auf Diphenylamin vor sich gehen, so ist das Hauptproduct in reichlicher Menge ein *nitylcyanamid* aufzufassender Körper, ein α -Tetraphenylguanidin und unverändertem

selbe kann durch Behandeln mit Alkohol leicht farblos und rein erhalten werden. Er unterscheidet sich sowohl durch seine Eigenschaften als auch durch seine Reactionen ganz wesentlich von dem mit ihm gleich zusammengesetzten Carbodiphenylimid (s. weiter oben). Die Verbindung krystallisirt in lebhaft glänzenden stumpfen Rhomboëdern; Schmelzp. 292° ; unlöslich in Wasser, wird auch von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. nur spurenweise aufgenommen. In heißem Terpentinöl löst sie sich etwas und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Zum Theil bei sehr hoher Temperatur destillirbar, theilweise aber in Benzonitril, Kohle u. s. w. zerfallend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenylcyanamid mit prächtig jodvioletter Färbung (dieselbe Reaction zeigt die Sulfo-säure des Diphenylamins). Zur Sicherstellung der Constitution dieses Diphenylcyanamids studirte Weith dessen Verhalten gegen Säuren und Alkalien. In zugeschmolzenen Röhren mit HCl während fünf Stunden auf 250° erhitzt, war Zersetzung zu CO_2 , NH_3 und Diphenylamin eingetreten; denselben Erfolg erzielte die Behandlung mit festem Kali bei hoher Temperatur. Damit wurde bewiesen, daß auch im polymerisirten Diphenylcyanamid, wie im α -Tetraphenylguanidin, die Benzolreste symmetrisch im Molekül gruppirt stehen und die eben erwähnten Umsetzungen auf nachstehende Gleichungen zurückgeführt werden müssen:



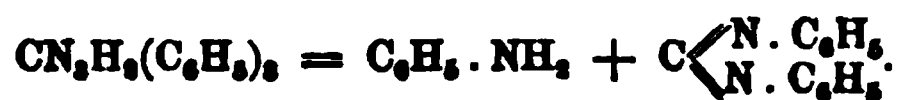
Das mit dem polymeren Diphenylcyanamid isomere Carbodiphenylimid, sowie dessen Polymeres liefern unter genau gleichen Bedingungen mit HCl die ihrer (ihnen von Weith angewiesenen) Constitution entsprechenden Spaltungskörper: Anilin und CO_2 . — Daß das aus Chlorcyan und Diphenylamin bei hoher Temperatur entstehende Diphenylcyanamid ein Polymeres und zwar aller Analogie nach $(\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2)_n$, d. h. *Perphenylmelamin* ist, beweist sein Verhalten gegen Anilin und Diphenylamin, indem es mit den beiden Aminen kein Tri- resp. Tetraphenylguanidin bildet, sondern ohne alle Wirkung auf dieselben bleibt. In

Anilin löst es sich zwar auf, krystallisirt aber unverändert wieder heraus in Form von lebhaft glänzenden Rhomboëdern; ebenso resultatlos in dieser Beziehung blieb ein 5 bis 6 Stunden langes Erhitzen mit Diphenylamin bei 300°. Auch bei der Destillation des polymeren Diphenylcyanamids findet kein Uebergang in das einfache Cyanamid statt. — Entwässertes salzs. Tetrphenylguanidin zerfällt beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 280 bis 300° (4 bis 5 Stunden) in salzs. Diphenylamin und polymeres Diphenylcyanamid. Es kann also das Auftreten von polymerem Diphenylcyanamid bei der Einwirkung von Chlorcyan auf sehr hoch erhitztes Diphenylamin, ganz abgesehen von der zunächst liegenden Annahme einer directen Polymerisation des vorerst entstehenden einfachen Diphenylcyanamids, auch aus einer tiefer eingreifenden weiteren Zersetzung von bereits vorgebildetem Tetrphenylguanidin abgeleitet werden. — Die Constitution des Perphenylmelamins schließt die Annahme einer bei seiner Bildung stattgehabten Umgruppierung der Phenylgruppen aus; dieser Schluß dürfte wohl überhaupt bei der Einwirkung des Chlorcyans auf die primären Amine von allgemeiner Gültigkeit sein. Betreffs einiger sich an diese Frage noch anschließenden theoretischen Speculationen Weith's wollen wir hier auf die citirte Abhandlung verwiesen haben.

W. Weith (1) lieferte noch weitere Beiträge zur Kenntniss der Schwefelharnstoffe und Guanidine, im Anschluß an Seine oben mitgetheilten Untersuchungen über die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs auf Carbodiphenylimid* bei hoher Temperatur. Danach werden die Fragen über die hierbei vor sich gehenden Umsetzungen experimentell dahin beantwortet, daß H₂S mit Carbodiphenylimid in der Kälte (derselbe wurde in eine Benzollösung dieser Verbindung geleitet) nur Sulfocarbanilid bildet und daß ferner das letztere geschmolzen und auf 160 bis 170° erhitzt mit dem Gase nahezu quantitativ in Anilin und CS₂ zerfällt, neben gleichzeitiger Bildung nur höchst geringer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1808.

Mengen von α -Triphenylguanidin. Letztere Beobachtung erklärt es auch, weshalb Weith und Merz früher (1) bei der Einwirkung von H_2S auf α -Triphenylguanidin bei 170° reichlich Anilin und nur wenig Sulfocarbanilid erhielten, während doch die einfache Spaltung zunächst gleiche Moleküle beider Verbindungen erzeugt. Auf Grund der obigen Thatsachen muß nun auch die Entstehung von α -Triphenylguanidin neben H_2S und CS_2 beim Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs (2) in anderem Sinne wie damals interpretirt werden; betreffs der hierfür in Vorschlag gebrachten Gleichungen verweisen wir auf die citirte Abhandlung. — An diese Untersuchungen schlossen sich noch Beobachtungen über die *Dissociation des α -Triphenylguanidins* (s. Anm. oben : über den beim Erhitzen von α -Triphenylguanidin auftretenden zimmtartigen Geruch). Völlig reines, aus Sulfocarbanilid gewonnenes α -Triphenylguanidin geräth schon unter 200° ins Sieden; es destillirt zunächst Anilin über, dem sich später α -Triphenylguanidin beimischt, während der zum Schluß übergehende Antheil fast reines Carbodiphenylimid ist. (Die Entstehung von Anilin unter diesen Umständen wurde schon früher von Weith und Merz erkannt.) Der Siedepunkt des durch Destilliren vollkommen gereinigten Carbodiphenylimids wurde zu 330 bis 331° (corr.) festgestellt (3). Das α -Triphenylguanidin zerfällt somit beim Erhitzen nach der Gleichung :



Da Carbodiphenylimid und Anilin sich schon bei niedrigerer Temperatur unter Wärmeentwicklung wieder zur ursprünglichen Verbindung zurückbilden, so erinnert Weith der ganze Proceß (die Spaltung in der Wärme und die Regeneration bei normaler Temperatur) an den Zerfall des Salmiaks in HCl und NH_3 , und ist ihm auch deswegen besonders von Interesse, insofern derselbe als ein Argument gegen die Auffassung des Chlorammoniums als Molekularverbindung benutzt werden könnte. —

(1) Jahresber. f. 1870, 758. — (2) Jahresber. f. 1869, 688. — (3) Das Thermometer auf siedendes Diphenylamin (Siedep. 310°) eingestellt.

nylimid gegen CS_2 . — Sarkosinharz

ilt Carbodiphenylimid bei
Landolt) gemäß der Gle
(C_6H_5) = Phenylsenfö. A
Carbodiphenylimids bleibt (

Harnsäure und Verwandte

ann (1) hat eine *Sarkosin*
n von Harnsäure in geschme
• werdende Masse wird na
r aufgenommen, woraus si
en prismatischen Krystallen
det. Die neue Verbindung
: 1 Mol. Wasser zu betrach
ursäure, welche die Eleme
säure enthält, synthetisch zu
(2) ein Oxaminsäurecyanat
on selbst in Oxalursäure übe
mon in Harnstoff. Da da
leichten Zersetzlichkeit der C
atur scheiterte, so sah sich
insäureäthyläther (Oxametha
t man Cyansäuredämpfe in
elzpunkt 116 bis 117°), so er
te Substanz von der Zusamm
rem chemischen Verhalten
dieselbe, mit dem wirklici
er, ein cyans. Oxamethan v
cyanurs. Oxamethan ($\text{C}_4\text{O}_3\text{N}_2$)
man stellt diese Verbindung
in einem auf 130° erhitzten

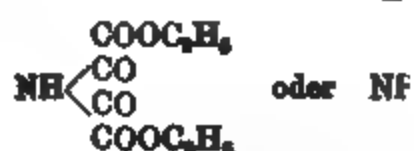
Ab. Ges. Ber. 1874, 1152. — (2)
[2] 2, 380; Compt. rend. 72, 1

trockenen Oxamethans die durch Erwärmen von 3 g Cyanursäure entwickelten Cyansäuredämpfe treten läßt. Man behandelt dann den Gefäßinhalt mit 30 bis 40 g kochendem Wasser, filtrirt und reinigt die auskrystallisirten Nadeln eventuell (wenn ihnen noch Oxamethan beigemischt ist) durch Umkrystallisiren. *Oxamethancyanurat* krystallisirt in glänzenden zerbrechlichen Nadeln, kaum löslich in kaltem, löslich in etwa 30 Theilen kochendem Wasser; schmilzt bei 155 bis 160 teigig zusammen; stärker erhitzt zerfällt es in Cyansäure und ein krystallinisches Sublimat. Beim Kochen mit Kalkmilch (einige Minuten) und Filtriren wurde die Abscheidung von harten glänzenden Prismen beobachtet. Dieselben besaßen das Aussehen des oxamins. Kalkes; ihr Kalkgehalt entsprach der Theorie. Beweisend für die Constitution des Oxamethancyanurats ist sein Verhalten gegen Ammoniak und gegen Barytwasser; ersteres fällt aus der wässerigen Lösung der Krystalle Oxamid und letzteres cyanurs. Baryt. — Somit ist also festgestellt, daß das erste Product der Einwirkung von Cyansäure auf Oxamethan polymerisirt wird, anstatt sich in einen isomeren zusammengesetzten Harnstoff umzusetzen. Zur Sicherheit wurde die erhaltene Verbindung noch genau verglichen in Eigenschaften und Verhalten mit einem reinen Präparat von wirklichem Oxalursäureäthyläther.

F. Salomon (1) veröffentlichte eingehende theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang der Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure, betreffs derer wir auf die citirte Abhandlung verweisen. Als experimentell begründet ist besonders hervorzuheben die Bildung des *Oxalcarbaminsäureäthers* $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COCOOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ durch einfaches Erhitzen von Oxalsäureäthylchlorid mit Urethan im Oelbade am aufrechten Kühler. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Aether in büschelförmig gruppirten glasglänzenden spröden Nadeln; in Wasser, Alkohol und Aether löslich, jedoch nur aus letzterem gut krystallisirbar;

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 290.

Schmelzpunkt 45°. — Durch Erhitzen oxalsäurechlorid in zugeschmolzenen I Salomon und B. Peitzsch den K



welchen Sie als isomer mit einem I von der Formel : $\text{NH} \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ bet bindung krystallisirt aus Aether in gruppirten feinen Nadeln vom Schme leicht zersetzlich. Alkoholisches Amm amid ab, Kaliumalkoholat aus der al äthoxals. Kali (Silberoxyd aus der wä Silber).

Nach Cahours (1) erhält man phansäurepropyläther) durch Einwirkun auf wasserfreien Propylalkohol, oder teren mit Harnstoff am Rückflusktül perlmutterartige Blättchen, welche gen sehr leicht in kochendem Wass lich sind, zwischen 150 und 160° sc



schufs von Propylalkohol auf Harnst Rückflusskühler oder im zugeschmolze neben wenig Allophanensäureäther eine



aus, verdunstet die Lösung und beh wodurch das Urethan völlig aufgenom säureäther aber zurückbleibt. Das P klare, sehr glänzende Prismen, welche Aether leicht gelöst werden, deren S

(1) Compt. rend. 1873, 76, 1333.

und 53° und deren Siedepunkt zwischen 194 und 196° liegt. Angefeuchtet und erwärmt zersetzt sich der Körper unter bedeutender Ammoniakentwicklung.

N. Menschutkin (1) lieferte Mittheilungen über die *Constitution der Parabansäure und Synthese ihrer Homologen*. Die Fähigkeit des parabans. Ammoniaks, in das isomere Oxaluramid überzugehen (2), macht die Elemente der Cyansäure in der als einbasisch zu betrachtenden Parabansäure wahrscheinlich. Die Parabansäure ist demnach *Oximidcyansäure*: $(C_2O_2)HN \cdot CNHO$ und die sogenannte Dimethylparabansäure als der Methyläther der Methylparabansäure: $(C_2O_2)(CH_3)N \cdot CN(CH_3)O$ anzusehen; letzterer Annahme entsprechen auch alle Reactionen des Cholestrophans. Auf Grund dieser Anschauungen stellte Menschutkin aus Succinimid und Cyansäureäther in glatter Reaction den *Succinimidcyansäureäthyläther* (vielleicht kürzer Succidcyansäure) dar. Seine Formel ist: $(C_4H_4O_2)HN \cdot CN(C_2H_5)O$. Er krystallisirt in grossen dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 91 bis 92° (in einer späteren Notiz [s. unten] wird der Schmelzpunkt von Menschutkin zu 98° angegeben, ausserdem erwähnt, daß die Vereinigung von Cyansäureäther und Succinimid leicht bei 100° vor sich geht). In seinen Reactionen wie im Aeusseren besitzt dieser Aether täuschende Aehnlichkeit mit der Dimethylparabansäure.

E. Grimaux (3) hat durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Oxalursäure *Oxalylharnstoff* (*Parabansäure*) dargestellt. Die gut getrocknete Oxalursäure wird zu diesem Zweck mit dem dreifachen Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen im Oelbade auf 200° erhitzt. Nachdem alles Oxychlorid sowie alle HCl verjagt, löst man in Wasser, filtrirt, dampft zur Krystallisation (auf dem Wasserbade), nimmt die Krystalle (nach dem Abpressen zwischen Fließpapier) noch einmal mit Alkohol auf, bringt die filtrirte Lösung derselben zur Trockne und erhält

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 25. — (2) Jahresber. f. 1873, 752. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 107.

Salze der Parabansäure u.

die Verbindung aus V
ewonnene Körper bei
fis (Analysen der Sä
t). Den Ausdruck P
Wissenschaft verbann
die Constitution diese
fgeklärt dasteht, ein
nstoff.

[enschutkin (1) hat
Parabansäure dargest
tellung der Salze ge
er Parabansäure in O
timmter eigenthümlich
k wird als voluminöse
halten, wenn zu einer
Alkohol alkoholisches
-Gas über Parabansä
ende Absorption. Da
rige Lösung geht sch
(beim Eindampfen) in
auf 100° erwärmt sp
und Ammoniak. Mit
lkohol bei Zimmertem
n im zugeschmolzenen
amid über. Der Vers
von Parabansäure mi
t. *Kali* wird als leich

n. Chem. Pharm. 173, 7
) Die Parabansäure wurde
Ann. Chem. Pharm. 206, 2
ure in der Wärme darge
arat. — Das von Tolle
entlich einer Untersuchung
bemühte sich Menschu
isomere Umwandlung von
t u. Laurent, Jahresber.

zu einer wasserfreien alkoholischen Lösung von Parabansäure eine berechnete Menge Kaliumäthylat setzt (Kalium im Alkohol gelöst). Die Parabansäure muß hierbei unangetroffen bleiben; Vorhandensein von H_2O resp. Kalihydroxyd bewirkt die Entstehung von oxalurs. Kali; überschüssiges Äthylat bildet oxals. Kali. Durch Wasser geht das parabans. in oxalurs. Kalium über. Das parabans. Kali ist in Alkohol. — Das Natriumsalz, auf dieselbe Weise dargestellt, verhält sich demselben vollständig analog. Die Parabansäure giebt zwei Silbersalze: das Monosilbersalz theils wasserfrei, theils wasserhaltig: $C_5HAgN_2O_5$; das Disilbersalz wurde nur wasserhaltig von der Formel $2C_5H_2Ag_2N_2O_5 + H_2O$ erhalten. Auf eine Reihe sehr ausgiebiger Vorschriften zur Gewinnung dieser Salze wurde verwiesen. Das parabans. Monosilbersalz stellt einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag dar. Das trockene Salz ist am Licht unangetroffen beständig. — Das Disilbersalz besitzt ganz andere Eigenschaften. — Aus dem Gesamtverhalten der parabans. schließt Menschutkin auf die Gegenwart der Cyansäure im Parabansäuremolekül. Gemäß dieser Annahme wäre somit die Parabansäure Oximidcyansäure: $CNOH$ (1).

Menschutkin (2) giebt eine genaue Beschreibung des oxalurs. Kaliums, unter Berücksichtigung mehrerer Angaben von (3) über dieses Salz. Das oxalurs. Kalium ist schwer löslich und mit großer Krystallisationsfähigkeit begabene Quantitäten des Salzes geben schön ausgebildete Krystalle, dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° abgeht; sie verwittern langsam an der Luft. Durch Zersetzung der Krystalle mit Schwefelsäure zu Oxalursäure und Kaliumcyanid, da sich bei der Calcination des Salzes Cyankalium

hiermit Grimaux S. 885. — (2) Ann. Chem. Pharm. 172, 89. f. 1869, 871.

dasselbe Verfahren empfiehl
iuregruppe gehörenden Sä
alis wurden von M. Erofeje
r die folgenden Angaben :

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Die Axen verhalten sich : $a : b : c$ = 1 : 1 : 1,3. Beobachtet wurden die Formen : P, M, A. Strecker (1) soll man auch Oxaloxan und Kaliumcarbonat zusetzen. Menschutkin (2) soll man Oxaloxan darstellen, bekannt. Zusammensetzung noch zu bestimmen. Carstanjen (2) macht Oxaloxan beim Zusammenschmelzen von Oxaloxan und Oxaloxan (Oxalan) zu Oxaloxan :



Äthan für sich im geschmo-
sen; es tritt Alkohol aus.
theren Aufklärung. Schließ-
lich Schwefelharnstoff auf Harn-
stoff, wobei H_2S und NH_3 ent-
weichen (schön krystallisirender Kör-
per).

2) einer Fortsetzung Seiner
parabansäure (Schmelzpunkt
 140°) die weitere Mittheilung
 lische Ammoniaklösung mit
 100° in Reaction gesetzt das
 $[(CH_3)_2N][CO(CH_2)_4NH]_2H_2N$ gi
 n. — Succidcyansäureäthylät

alkoholischem oder wässerigem Ammoniak in das *Amid der Aethylsuccinursäure* $C_4H_4O_2NH[CO(C_2H_5)HN]H_2N$ über. Bei 199° schmelzende Nadeln. Wässeriges Ammoniak zersetzt beim Erhitzen diese Verbindung.

Von J. Reoch (1) liegt eine Reihe von Versuchen über *Alloxantin* und *Murexid* vor. Als neu ist daraus nur hervorzuheben eine neue Formel für das Murexid $C_{10}H_{10}N_9O_2$.

R. Engel (2) giebt einige Reactionen des *Kreatins* an. Versetzt man eine Kreatinlösung mit wenig Sibernitrat und fügt alsdann tropfenweise Kalilauge hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, löslich im Ueberschuß des Fällungsmittels; nach kurzer Zeit verwandelt sich aber diese Lösung vollständig in eine durchsichtige gelatinöse Masse, welche sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen augenblicklich unter Schwarzfärbung reducirt. Quecksilberchlorid und Kali erzeugen unter gleichen Verhältnissen einen im Ueberschuß des Kali's unlöslichen, aber ebenfalls leicht reducirbaren Niederschlag. Setzt man umgekehrt zu einer Kreatinlösung erst Kali und dann Sublimat, so fällt so lange ein weißer Niederschlag, so lange sich Kreatin in Lösung vorfindet und erst von diesem Zeitpunkt an erscheint der Niederschlag gelb (HgO).

Peter Griefs (3) theilte eine neue Bildungsweise des *Benzkreatins* (4) mit. Man erhält diese Verbindung, wenn man eine etwas Ammoniak enthaltende, kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoessäure mit einer äquivalenten Menge Cyanamid versetzt und dann längere Zeit sich selbst überläßt. Sie wird nun auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, unveränderte Amidobenzoessäure mit Ammonflüssigkeit in Lösung erhalten und schließlic der Krystallisation überlassen. Die ansehnliche Menge krystallinischer Ausscheidung giebt aus heißem Wasser (unter Anwendung von Thierkohle) umkrystallisirt dünne weiße glänzende Blättchen, welche dem aus dem Cyanid der

(1) Chem. News **30**, 179 u. 265. — (2) Compt. rend. **73**, 1707. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 574. — (4) Jahresber. f. 1868, 711; f. 1870, 797.

Methylhydantoinensäure u.

benzoesäure dargestellten Be
n.

Baumann und F. Hopf
in wässriger Lösung auf cys
von schwefels. Ammoniak ein
ieb 2 Tage im Luftbade bei 1
, wobei die Flüssigkeit unter
Reaction annahm (Entstehun
nen Ammonsalzes). Die Fl
t, schwefels. Kali durch Alk
e Lösung mit Barytwasser
/erdünnung mit Wasser der
wieder auf ein kleines Vo
n Alkohol versetzt. Der na
Niederschlag (das Barytsalz
orgfältigem Waschen mit Al
durch verdünnte Schwefelsä
lhaltigem Aether wiederholt
ze im Wasserbade abdestillir
chwefelsäure verdunstet. Di
erwies sich nach Analyse
Hydantoinensäure, also als di
lzen (2) im Harn der mit
l. Diese Säure ist in kaltem
eicht löslich, dagegen leicht
lkohol, in wasser- oder alkoho
lle, besitzt stark saure Reactio
mack. — Die von dem Ba
nten alkoholischen Auszüge
Methylhydantoin. Letzteres k
bereinstimmung mit Neuba
toin verdankt offenbar seine
O aus der Methylhydantoin

folgt, erkannten Baumann und Hoppe-Seyle Darstellung des methylhydantoins. Bleies durch Kfreier Säure mit kohlen. Blei. Hierbei gingen nur 1 Säure in Lösung; die Säure hatte sich fast vollständig hydantoin umgewandelt. Gegen kohlen. Baryt verhi Säure ähnlich. Baryt- und Kupfersalz krystallisiren nicht beim Verdunsten der concentrirten Lösung auf dem V erleidet die freie Säure theilweise die Zersetzung, w in verdünnter Lösung ohne zersetzt zu werden Koch trägt. Die krystallisirte Säure ist in dieser Beziehung diger als ihre concentrirte Lösung; die Krystalle können Zeit ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden, allmählich spaltet sich Wasser ab. — Kocht man eine Lösung coll und Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser Stunden lang, bis keine NH_3 -Entwicklung mehr beobachtet so erhält man *Hydantoinsäure*. Wurde eine genügende tität von Harnstoff zugefügt, so war die Umwandlung in cocolla eine vollständige. — Sarkosin liefert unter Bedingungen Methylhydantoinsäure. Dieselbe bildet sich in geringer Menge, wenn die bezeichnete Mischung bei tagelang stehen bleibt. Wenigstens bleibt nach Entfernung Barytüberschusses durch CO_2 ein Barytsalz in Lösung. Sarkosin für sich allein nicht im Stande ist, Baryt durchzuleiten in Verbindung zu halten.

Um einerseits aus der eben mitgetheilten Synthese methylhydantoinsäure, andererseits ihrer von Schulze vertreten Entstehung im Thierkörper bei Sarkosingenuss Schlüsse auf die Bildungsweise des *Harnstoffes* zu ziehen zu können, war es nach E. Baumann (1) notwendig festzustellen, ob die Bildung der Methylhydantoinsäure im Organismus nicht aus schon fertig gebildetem Harnstoff hervorgehen könne. Die in dieser Richtung anzustellenden Versuche sind in der Weise ausgeführt, daß Sarkosin und Harnstoff

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 237.

Methylhydantoinure

st. Lösung von doppelt-kohlensäurehaltiger Lösung von etwa 40° angesäuertem Sarkosin mit Harnstoff in Wasser zusammengebracht; beide Substanzen wurden in der Lösung gelöst. Resultat. Ganz ebenso wie bei der Lösung von Sarkosin in Wasser. — Verhalten der Lösung in wässrigem Ammoniak. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak angesäuert und in der verdünnten Lösung nicht gelöst. — Verhalten der Lösung in der Weise modifiziert. (Bildung von carbonat, das salz. Glycocoll enthält, ohne jeden Erfolg. In der Lösung keine Neigung bei Zugabe von Sarkosin oder Glycocoll zu fällen; vielmehr sprechen die Versuche für die Entstehung des Harnstoffes im Organismus mit Wahrscheinlichkeit; des Cyansäurerestes an der Verbindung. Baumann hat schmelzendes Sarkosin (weiter oben) schmelzendes Sarkosin umkrystallisirt und der Substanz einen Schmelzpunkt (siedet bei 100°) zugeschrieben.

hnlicher Richtung wie Ba
Balkowski (1) gearbeitet
kosin und Kaliumcyanat
n in die gelinde erwärmte
setzte von Zeit zu Zeit

alles Kaliumcyanat und die zur Bindung des Kalis erforderliche Quantität Schwefelsäure verbraucht war. Die erhaltene *Methylhydantoïnsäure* mit heiss gesättigtem Barytwasser bei 130 bis 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, gab NH_3 , CO_2 und einen süßlich schmeckenden, sauer reagirenden Syrup, der reichlich Kupferoxydhydrat löst, allerdings nicht krystallisirt. Derselbe liefert ein in grossen vierseitigen Prismen krystallisirendes Zinksalz; aus dessen Zinkbestimmung zu schliessen, liegt hier wohl ein Gemisch von *Methyldi-* und *-triglycolamidsäure* vor. Eine damit ähnliche Säure entsteht bei der Einwirkung von Barytwasser auf Taurin (wahrscheinlich *Disäthionamidosäure* $\text{NH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH})_2$; das saure Ammoniaksalz stellt ein leichtes seidenglänzendes, aus krystallinischen Schüppchen bestehendes Pulver dar; es ist dem Taurin isomer; das Barytsalz ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. — Beim Eintragen von feuchtem Silberoxyd in die erhitzte wässrige Lösung von Methylhydantoïnsäure und Filtration erhält man nach dem Erkalten einen Brei glänzender weisser Blättchen. Ihr Silbergehalt stimmte mit dem des Methylhydantoïnsilbers überein. Salkowski beobachtete ferner, dass die Methylhydantoïnsäure beim öfteren Umkrystallisiren aus Wasser in Methylhydantoïn übergeht; der Schmelzpunkt des letzteren wurde zu 154 bis 155° festgestellt.

• Ad. Claus (1) hat durch den Versuch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung berechneter Mengen von übermangans. Kali auf eine alkalische Lösung von *Harnsäure* nahezu theoretische Ausbeuten an *Allantoïn* erzielt werden. Eine Reihe sehr genau übereinstimmender Titrationsen führte zu der Thatsache, dass 1 Mol. übermangans. Kali gerade 3 Mol. Harnsäure in der Kälte oxydirt, dass also auf 1 Mol. Harnsäure genau 1 Atom Sauerstoff kommt. Hauptbedingung zum quantitativen Verlauf der Reaction bleibt, jede Erwärmung zu vermeiden und möglichst bald, nachdem die Farbe der zugesetzten Chamäleonlösung ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 226.

schwunden, vom ausgeschiedenen Bra mit Essigsäure zu übersättigen. Die farbkraft scheidet nach 24 stündigem Stehenstandene Allantoïn ab. Damit ist zugleich Umwandlung der Harnsäure in Allantoïn Proceß angehört, als man immer anzunehmen bei dieser Reaction gleichzeitig vor sich intermediären Producten (Harnstoff, Cylsäure, Oxalsäure und andere) in ihren Ursprung einer tiefer gehenden formirten Allantoïns. Filtrirt man z. B. nach dem Eintragen der Chamäleonlösung Mulder als *Allantoïnsäure* bezeichnet, aber tritt sofort auf, sowie sich die alkalische Flüssigkeit erwärmt, während der Kälte geleiteter Oxydation keine Ausbeute. Aus den qualitativ und quantitativ ausgeführten Versuchen von Claus über die Einwirkung des Allantoïn geht hervor, daß sich dieses 3 Mol. desselben (unter Aufnahme von 6 Mol. CO_2 , 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Harnstoff) in 2 Mol. Oxalsäure und 3 Mol. Essigsäure spaltet. Die Gegenwart von Glycolsäure als Product von theoretisch voraussichtlich 1 Mol. Glycolsäure konnte nicht nachgewiesen werden. deutet indes auf die interessante wie auch unter solchen Umständen sich die Glycolsäure gewöhnlich, zu 2 Mol. in Oxalsäure und 3 Mol. unter Austritt von 2 H_2O in 2 Mol. Essigsäure spaltet. Auf die von Claus Seines Beobachtungsmaterials aufgestellte Harnsäure, Allantoïn, Isoharnsäure und verwiesen.

Behandelt man nach L. Magni

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 56.

Harnsäure in Wasser suspendirt (in 40- bis 50-facher Menge) tropfenweise mit Brom, bis Klärung der Flüssigkeit eintritt, so bildet sich *Isoalloxansäure* (1). Man schüttelt darauf die Flüssigkeit in eine Schale und concentrirt sie im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade. Es entweichen Ströme von BrH , während die Flüssigkeit sich entfärbt und schliesslich einen carminrothen Niederschlag an den Gefäßwänden absetzt. Dieser Niederschlag löst sich in Wasser unter Entfärbung; er konnte aber nicht in zur Analyse ausreichender Menge erhalten werden. Nach de la Source ist derselbe die von Hardy beim Erhitzen von Alloxan auf 240° beobachtete Form von anhydrischem Alloxan, welches die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu vereinigen und damit die Isoalloxanate liefert. Mit Barytwasser entsteht in der obigen Flüssigkeit ein prachtvoll violetter Niederschlag, der aber nicht frei von farblosem Alloxansäuresalz zu erhalten war, da er schon an feuchter Luft in kurzer Zeit in dieses übergeht. Setzt man anstatt Barytwasser Ammoniak hinzu, so entsteht eine prachtvolle Purpurfarbe, und Alkohol fällt nun einen mit viel Bromammonium vermengten rothen Niederschlag; von ersterem durch Waschen mit Alkohol befreit und dann im luftleeren Raume getrocknet, stellt derselbe ein ziegelrothes Pulver dar. Er ist sehr löslich in Wasser (mit intensiver Purpurfarbe), sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Der Analyse zu Folge kommt ihm die Zusammensetzung des isoalloxans. Ammoniaks zu. Barytwasser erzeugt in seiner Lösung einen hochrothen Niederschlag, Kalium- und Natriumcarbonat eine schöne violette Färbung; essigs. Kupfer färbt die Lösung grün, Chlorcalcium wird rosenroth gefällt und Silbernitrat prachtvoll indigblau. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes entfärbt sich rasch, die alkoholische Lösung indess nicht merklich; das Salz selbst ist in trockener Luft beständig. — Diesen Resultaten zu Folge muß man annehmen, daß die sogen. Murexidreaction einmal der Bildung von isoalloxans. Ammon $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_6$,

(1) Jahresber. f. 1864, 681.

Isäthions. Ammoniak in der Hitze.

auch einer Entstehung des sauren purpurs. $\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_8$ zuzuschreiben ist. Die letztere Ver-
z. B. aus Alloxantin bei dessen Behandlung
noniak, während Alloxan mit demselben Res-
Salz erzeugt, wie aus folgenden Gleichungen



Alloxan und Alloxantin erzeugt demnach mit
beide Farbstoffe; das isalloxans. Ammon kann
zum Theil entfernt werden, zum Theil bleibt
h bei dem purpurs. Salze, ein Umstand, der
renzen der Chemiker hinsichtlich der Formel
ügend aufklärt.

Amide sonstiger Säuren.

Heyberth(1) hat die Strecker'sche(2) Syn-
aus isäthions. Ammoniak wiederholt. Isäthions.
lbe schmolz bei 135° ; Strecker 130°), im Oel-
230° mehrere Tage erhitzt, blieb ohne jede
Zersetzung leitete sich aber ein, als man die
Salzmasse auf 230 bis 240° steigerte. Nach
Erhitzen löst man den erhaltenen zähen Syrup
mit Thierkohle, dunstet ein und krystallisirt
in Alkohol um. Die daraus sich abscheidenden,
fast unlöslichen Warzen kocht man so lange
wie constant bei 190 bis 193° schmelzen. Der
t bei Zusatz von Kalilauge Ammoniak und löst
in Wasser, scheint sogar hygroskopisch zu sein.
 $\frac{1}{2}\text{H}_7\text{NSO}_8$. Da Taurin einen anderen Schmelz-

punkt hat und sich auch gegen Kalilauge anders verhält, so muß diese Verbindung zunächst als das *Amid der Isäthionsäure* betrachtet werden.

Nach R. Engel (1) bildet sich *Oxaminsäure* durch directe Oxydation des Glycocolls mit übermangans. Kali. Als Nebenproducte wurden bis jetzt CO_2 und Oxalsäure beobachtet. Man entfernt diese durch Ausfällung mittelst CaCl_2 , um hernach die Oxaminsäure selbst durch Bleiessiglösung niederzuschlagen und den entstandenen Niederschlag mit H_2S zu zerlegen.

Zur Darstellung von *Oxamethan* verfährt man nach A. Weddige (2) am besten folgendermaßen. Zu einer Lösung von 1 Mol. Oxaläther in dem 2- bis 3 fachen Volum Alkohol wird ganz allmählich eine Lösung von 1 Mol. Ammoniak in Alkohol gesetzt, während durch Abkühlung mit Eis jede Temperaturerhöhung, welche die Ausbeute durch Bildung reichlicher Mengen von Oxamid vermindern würde, sorgfältig vermieden wird. Schon während der Operation scheiden sich derbe Krystalle von Oxamethan aus, welche nach Beendigung der Reaction durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol von der immer mitentstandenen geringen Quantität Oxamid befreit werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen weitere Mengen. *Oxaminsäuremethylether* wird auf analoge Art dargestellt. Der nach dem Verfahren von Cahours (3) dargestellte *Oxaminsäureisobutylether* muß zur völligen Befreiung von unzersetztem Oxaläther wiederholt aus Alkohol oder besser aus heißem Wasser umkrystallisirt werden.

Der dem Sulfoxaminsäureäthylether (4) homologe *Sulfoxaminsäuremethylether* $\begin{array}{c} \text{CSNH}_2 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ entsteht nach A. Weddige (5)

bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäuremethylether. Er bildet zarte, hellgelbe, lebhaft glänzende Nadeln

(1) Compt. rend. 79, 808. — (2) In der S. 550 angeführten Abhandlung. — (3) In der Jahresber. f. 1873, 520 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1873, 529. — (5) In der S. 550 angeführten Abhandlung.

er Blättchen vom Schmelzp.
ther, weniger leicht in Wasser
itzt zersetzt er sich. De
 NH_2

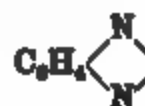
entsteht auf analoge A
 OC_6H_5

er; er krystallisirt aus Alkoh
l Prismen, welche bei 58° sch
mlich leicht, jedoch schwer lö

Kocht man, nach O. Klu
bis 6 Stunden in Gegenwart
ält man neben in Wasser le
endiamin die in Wasser seh

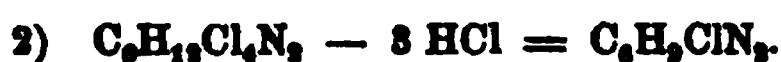
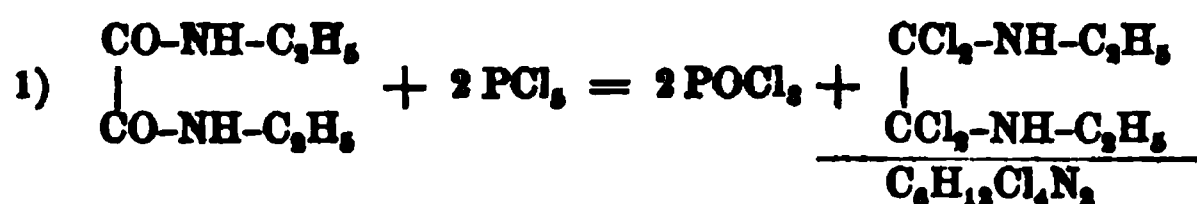
säure von der Formel : C_6H

n auch aus beim längeren H
enyliendiamin. Am besten ste
nn man eine Lösung von Ph
dende Oxalsäurelösung eintr
stallisirt aus kochendem W
bten Nadeln, welche erst be
rkohlung schmelzen. Das A
ärbte Krystalle, welche in r
alischem Wasser leicht löslic
öne lange Nadeln. — Oxala
ern ein amorphes, in allen
it, wahrscheinlich das Oxamid



enylenformamid scheint bei
mins mit Ameisensäure zu ent

O. Wallach (1) hat Fünffach-Chlorphosphor auf *Diäthyl-oxamid* einwirken lassen. 1 Mol. des letzteren und 2 Mol. PCl_5 treten beim Vermischen freiwillig unter Salzsäureentwicklung in Wechselwirkung. Zuerst entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der durch Wasser Diäthyloxamid regeneriert wird, die sich aber beim Stehen freiwillig unter Erwärmung und erneuter HCl -Abspaltung weiter zersetzt. Destillirt man jetzt das entstandene POCl_3 ab, so hinterbleibt als Rückstand das salzs. Salz einer starken Base. Es scheint demnach die ganze Reaction in folgenden zwei Phasen zu verlaufen :



Monochloroxaläthylin (2). Diese neue gechlorte Base ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von narcotischem Geruch und stark alkalischer Reaction, hat ein spec. Gew. von 1.1420 bei 15° und siedet constant bei 217 bis 218° . Sie ist brennbar, greift Kautschuk sehr stark an, krystallisirt in einer Kältemischung und löst sich in Alkohol, Aether und viel Wasser, ist aber in warmem Wasser unlöslicher, als in kaltem, weshalb sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte klare Lösung schon durch die bloße Wärme der Hand trübt (ein gleiches Verhalten zeigt Coniin). Die wässerige Lösung schmeckt bitter. Die Verbindung selbst besitzt alle Wirkungen eines Nervengiftes (3). Das sonstige chemische Verhalten des Chloroxaläthylins ist das einer tertiären Base. Die Salze (sehr leicht löslich in Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 826. — (2) Gelegentlich der Abspaltung von Aethylamin bei der obigen Reaction erwähnt Wallach, daß man eine concentrirte wässerige Lösung dieser Base mit Kali der Art entwässern kann, daß letzteres schließlich in der restirenden Flüssigkeit völlig intact bleibt. Beim Destilliren einer solchen Lösung entwickelt sich zwar anfangs Aethylamin in Gasform; sehr bald beginnt aber eine Flüssigkeit überzugehen, und ehe das Thermometer 75° zeigt, ist Alles überdestillirt. Vielleicht ist diese Flüssigkeit ein *Aethylaminhydrat* von bestimmtem Wassergehalt. — (3) Nach physiologischen Versuchen von Bins.

und in Alkohol) dieser Base krystallisiren gut; auferdem wurden von Wallach Verbindungen des Chloroxaläthylins mit Methyljodid, Aethyljodid und Aethylbromid, ferner ein Polyjodid und ein Methyloxydhydrat desselben gewonnen; auch Metallsalze geben damit eine Reihe wohlcharakterisirter Doppelverbindungen und Niederschläge. Gerbsäure erzeugt in wässriger Lösung der Base eine weisse Fällung; Brom verbindet sich damit in ätherischer Lösung ohne merkliche Entwicklung von BrH zu einem in hochrothen Krystallen erstarrenden Additionsproduct. Diese Zusammenstellung der Haupteigenschaften des Chloroxaläthylins erweist eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Alkaloide der Nicotingruppe.

Analog der oben ausführlicher beschriebenen Reaction haben O. Wallach und A. Boehringer (1) durch Einwirkung von PCl_5 auf *Dimethyloxamid* (2) *Monochloroxalmethylin* dargestellt. Diese Base ist eine klare dicke Flüssigkeit, siedet bei 204 bis 205°, hat einen widerlich süßlichen, aber dem Chloroxaläthylin ähnlichen Geruch und unterscheidet sich von letzterem namentlich dadurch, daß sie in jedem Verhältniß mit Wasser mischbar ist. In allen übrigen Eigenschaften gleicht das Chloroxalmethylin ungemein dem homologen Aethylderivat.

R. Münch (3) stellte *Isobutyramid* dar durch Erhitzen von isobutters. Isobutyl mit wässrigem oder alkalischem Ammoniak auf 170°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in dünnen schuppenförmigen glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 124.5°. Nach dem Sublimiren wurde der Schmelzpunkt bei 122° gefunden; Münch hält den ersteren für richtiger.

E. F. v. Gorup-Besanez (4) machte die Beobachtung,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1782. — (2) Sehr gute Ausbeute an *Dimethyl-* und *Diäthylloxamid* erhält man, wenn man starke wässrige Lösungen von Methylamin und Aethylamin direct mit der äquivalenten Menge Oxaläther vermischt. Einmaliges Umkrystallisiren der entstandenen Verbindung genügt zu deren Reindarstellung. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1372. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 146.

dafs sich in dem ganz frischen, durch rasches Aufkochen, theilweise auch durch Dialyse von Eiweifsstoffen völlig befreiten Saft der auf feuchter Gartenerde und im Dunkeln gekeimten Wicken neben Asparagin eine nicht unerhebliche Menge von *Leucin* vorfindet, und zwar ohne Zweifel als Translationsform (ebenso wie das Asparagin) der in den Samen aufgespeicherten Proteinstoffe. Die von dem ausgeschiedenen Asparagin getrennte Mutterlauge, etwas weiter concentrirt, scheidet nach kurzer Zeit auf ihrer Oberfläche das Leucin ab (Krusten, unter dem Mikroskop aus scharf contourirten Kugeln bestehend). Alle damit angestellten Reactionen ergaben vollste Identität mit Leucin. — Das von Reinsch (1) aus dem Saft von *Chenopodium album* isolirte Chenopodin hält v. Gorup-Besanez für Leucin, zugleich im Hinweis auf eine gleiche Erklärung Dragendorff's, entnommen einer Stelle in: „Husemann, die Pflanzenstoffe S. 100“.

H. A. Kullhem (2) hat, vom secundären Octylalkohol, den Er durch Destillation von Ricinusöl mit festem Kalihydrat gewonnen hatte, ausgehend, das Jodür und das Cyanür desselben dargestellt. Letzteres gab mit alkoholischem Kali gekocht statt der erwarteten Säure *Isononylamid* (3), $C_8H_{17}.CO.NH_2$, welches in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser etwas leichter lösliche Schuppen oder Blättchen vom Schmelzp. 80 bis 81° bildet; aus einer verdünnten Lösung scheidet es sich in feinen Nadeln ab. Leicht löslich in Alkohol und Aether; bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig, desgleichen mit Wasserdämpfen; concentrirte HCl verwandelt die Verbindung in ein farbloses Oel; in heifser wässriger Lösung durch Ag_2O unveränderlich. Isononylamid bildet in heifser wässriger Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd behandelt ein in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes *Quecksilberisononylamid* vom Schmelzp. 117 bis 118°; dasselbe ist schwer in

(1) Jahresber. f. 1863, 618; f. 1867, 531. — (2) Ann. Chem. 173, 319. — (3) Vgl. Pelargonylamid, Jahresber. f. 1873, 482.

kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Die Entstehung eines Amids aus dem Nitril durch Wiederaufnahme von einem Mol. Wasser ist als ein in der Reihe der Fettkörper bis jetzt vereinzelter Fall anzusehen; ein ähnliches Verhalten zeigt nur Cyan.

Bei der Einwirkung des *Jodmethyls* auf *Diamidobenzoësäure* (durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure erhalten) in alkalischer Lösung entstehen nach Peter Griefs (1) Substitutionsproducte von verschiedener Zusammensetzung, je nach den beim Zusammenbringen dieser Körper eingehaltenen Mengenverhältnissen. Die Darstellung einer sechsfach methylylirten Diamidobenzoësäure geschieht in folgender Weise: Diamidobenzoësäure wird mit beiläufig der zehnfachen Menge Methylalkohol übergossen und darauf doppelt so viel sehr starke Kalilauge zugesetzt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist. Werden nun der entstandenen Lösung 6 Atome Jodmethyl auf 1 Atom Diamidosäure beigemischt, so geht alsbald unter Wärmeentwicklung die anfangs alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine entschieden saure über. Man fügt aufs Neue Kalilauge zu, und zwar auf einmal nicht mehr als halb so viel, als bereits verbraucht wurde, wartet wiederum das Eintreten der sauren Reaction ab und fährt so fort, bis endlich nach 24 stündigem Stehen die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Man filtrirt nun vom Jodkalium, destillirt den Methylalkohol ab und übergießt den Rückstand mit überschüssiger JH. Die so gebildete weiße Krystallmasse (das jodwasserstoffs. Salz der sechsfach methylylirten Diamidobenzoësäure) wird filtrirt und durch Waschen mit Wasser von noch beigemengtem Jodkalium befreit. Eine geringe Menge einer zweiten Jodverbindung (über die Griefs später berichten will) entfernt man durch wiederholtes Auskochen des Salzes mit Alkohol. Aus dem jodwasserstoffsäuren Salz kann die freie *Hexamethyldiamidobenzoësäure* $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$ nur

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 39.

durch Behandlung der mäßig concentrirten wässerigen Lösung desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd leicht abgeschieden werden. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt die Säure als eine aus zarten weißen Blättchen bestehende, sehr hygroskopische Krystallmasse. Dieselbe ist ausgezeichnet durch stark alkalische Eigenschaften; die wässerige Lösung verhält sich ganz so, wie eine solche von Kalihydrat. Sie zieht mit Begierde CO_2 an, ist schlüpfrig anzufühlen, zerstört die Epidermis und fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen. Von der freien Säure konnte in Folge dieser auffallenden Eigenschaften keine Analyse ausgeführt werden. Jodwasserstoffsäure sechsfach methyilirte Diamidobenzoësäure = $\text{C}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)_6\text{N}_2\text{O}_2$, $2 \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. In kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich. Krystallisirt in sechseitigen Tafeln oder Blättern. Jodkaliumlösung scheidet aus ihrer wässerigen Lösung feine braungelbe Nadeln ab (ein noch zu analysirendes Hyperjodid). — Das salzs. Salz der Hexamethyldiamidobenzoësäure krystallisirt mit $4 \text{H}_2\text{O}$. Schon in kaltem Wasser leicht lösliche kleine weiße glänzende sechseitige Blättchen. — Das kohlens. Salz hat die Formel $\text{C}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)_6\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Durch Wechselersetzung der jodwasserstoffs. Verbindung mit kohlens. Silber erhalten, krystallisirt es aus kochendem Alkohol in weißen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen von stark alkalischer Reaction. — Das Platindoppelsalz $\text{C}_7\text{H}_2(\text{CH}_3)_6\text{N}_2\text{O}_2$, 2HCl , $\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bildet kleine hellgelbe, in der Regel sternförmig gruppirte Blättchen.

Organische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis (1) hat Seine Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen (2) fortgesetzt. Phosphenylchlorid kann mit Zinkstaub und HCl , oder mit Zinkstaub resp. Eisenfeile und Eisessig nicht in das Anilin der Phosphorreihe

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 6. — (2) Jahresber. f. 1873, 826.

Phenylphosphin.

werden; eben so wenig führt die Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf ein mit Eis gekühltes Gemisch von Phosphor und Eisessig zum Ziele. Trockene Jodwasserstoffsäure, zu Phosphenylchlorid geleitet, bewirkt sofortige Entwicklung von HCl, wobei sich unter Erhellung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag scheidet. Die Flüssigkeit wird allmählich trüber und erstarrt endlich vollständig zu einer dunkel gefärbten Masse, welche noch eine Zeit lang Wasser absorbirt. Diese feste Verbindung, das *jodwasserstoffsäurephosphenyljodid*, destillirt unter reichlicher Entwicklung von H überhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Auflösung derselben mit Wasser läßt sich daraus das *Phosphanilin* (Anilin der Phosphorreihe) erhalten. Als geeigneter zur Umsetzung erwies sich absoluter Alkohol. Die entstandene Flüssigkeit wurde im H-Strome über Jodäthyl und Alkohol und später ein Gemisch von Benzol und Phenylphosphin übergeht; der Rückstand in der Retorte besteht aus einer dicken zähen Flüssigkeit, welche bei stärkeren Erhitzen verkohlt. Das im H-Strome übergehende Phenylphosphin ist eine bei 160° siedende Flüssigkeit; es hat einen höchst durchdringenden widerwärtigen Geruch. Versuche damit erzeugt Kopfweh und Nasenbluten. In der Luft oxydirt es sich rasch zu schön krystallinischem, in Wasser löslichem, an der Luft nicht zerfließlichem *Phosphanilin*. Das Phenylphosphin ist schwerer als Wasser, auch in concentrirten, nicht löslich. Mit trockener Jodwasserstoffsäure bildet es aber leicht *Phenylphosphoniumjodid*, eine weiße krystallinische, im Jodwasserstoffsäure-Nachdruck sublimirbare Masse. Letztere zersetzt sich in Wasser zu Phenylphosphin. Mit unterchlorigen Salzen bildet Phenylphosphin keine Färbung. — Der bei der Abdestillation von Phenylphosphin bleibende syrupartige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse. Sie löst sich in heißem Wasser und es krystallisirt nun beim Erkalten eine große Menge einer weißen krystallinischen Verbind-

dung heraus, welche Michaelis für den sauren Aether der Phosphenylsäure hält (die Verbindung ist noch zu analysiren). Für diesen Fall würde die Bildung des Phenylphosphins aus Phosphenyljodid in folgender Gleichung einen vorläufigen Ausdruck finden : $3 \text{PJ}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JH} + 11 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} = \text{PH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{PO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + 5 \text{H}_2\text{O} + 9 \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Der saure Aether der Phosphenylsäure geht seinerseits beim Erhitzen in Benzol und den Aether der Metaphosphorsäure über.

A. Michaelis und C. Mathias (1) haben die Phosphenylsäure (*Phenylphosphorsäure*, *Phenylphosphinsäure*, *Benzolphosphorsäure*) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO} \cdot (\text{OH})_2$ genauer untersucht. Man stellt sie am besten dar (2), indem man Phosphenyltetrachlorid in kleinen Antheilen in Wasser einträgt, dann zur vollständigen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorids eine Zeit lang erwärmt und filtrirt. War das angewandte Chlorid nicht völlig rein, so restirt eine geringe Menge eines in Wasser nicht löslichen schweren Oels von noch unbekannter Zusammensetzung. Beim Eindampfen ihrer salzsäurehaltigen Lösung krystallisirt die Phosphenylsäure in farblosen schief rhombischen Blättchen von Glasglanz. In reinem Wasser ist die Säure löslicher, man muß bis zum Eintreten der Krystallisation viel weiter eindampfen und es erstarrt dann Alles zu einem Brei verfilzter kleiner Blätter, welche viel Mutterlauge einschließen. 100 Gew.-Thl. Wasser lösen bei 15° 23·5 Gew.-Thl. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die Phosphenylsäure schmilzt bei 158°; beim schnellen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure. Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser, desgleichen der Dissociation der aromatischen Carboxylsäuren zu CO_2 und Kohlenwasserstoff. Bei langsamem Erhitzen der Phosphenylsäure über den Schmelzpunkt hinaus entweicht Wasser, unter Hinterlassung condensirter Phosphenylsäuren. Bei 200° verlieren 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$

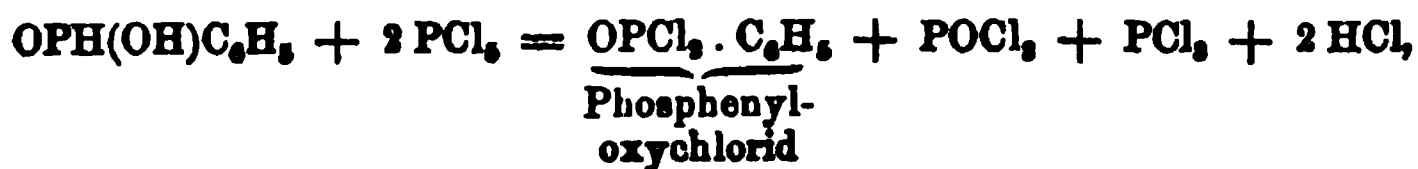
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1070. — (2) Jahresber. f. 1873, 826.

1 Mol. H_2O , bei 210° 3 Mol. der Säure 2 Mol. H_2O unter Bildung von *Di-(Pyro-) und Triphosphenylsäure*. Die Pyrophosphenylsäure bildet eine farblose glasige zähe Masse. Sie wird an feuchter Luft trüb, porcellanartig, indem sie wieder in Phosphenylsäure übergeht, daher sie auch in wässriger Lösung unbeständig ist. Ganz gleich verhält sich die Triphosphenylsäure. — Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt Chlorbaryum und salpeters. Silber nur bei Gegenwart von wenig Ammoniak (weiße Niederschläge). Setzt man zu der Silberlösung essigs. Natron, so fällt gleichfalls durch Phosphenylsäure weißes Silberphosphenylat. Auf eine Beschreibung der wichtigsten sauren und neutralen Salze der Phosphenylsäure sei hier verwiesen, sowie auf das specielle Verhalten ihres neutralen Natronsalzes gegen die verschiedenen Reagentien. — Im Anschluß an die Phosphenylsäure beschreiben Michaelis und Mathias noch eine *Aethylphosphenylsäure* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, welche entsteht, wenn man Phosphenyltetrachlorid in absoluten Alkohol einträgt und dann zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Kalk verdampfen läßt. Dieser saure Aether ist eine dicke ölige schwere, nicht flüchtige Flüssigkeit von obstartigem Geruch; Wasser zersetzt ihn schnell in Alkohol und Phosphenylsäure. Das *äthylphosphenyls. Silber* scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von freier Säure und Silbernitrat als gelbweißes, am Licht sich sehr schwärzender Niederschlag ab; Wasser setzt daraus Phosphenylsäure und phosphenyls. Silber in Freiheit, Ammoniak und Salpetersäure lösen ihn leicht, jedoch nicht unzersetzt.

Phosphenylige Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PH}_2\text{O}_2$ stellten A. Michaelis und J. Ananoff (1) dar durch langsames Eintropfenlassen von Phosphenylchlorid in Wasser, Aufkochen und Abfiltriren von etwas ausgeschiedenem Phosphor. Im Filtrat scheidet sich die erhaltene Säure als ein beim Erkalten krystallinisch zu Blätt-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1688.

chen erstarrendes dünnflüssiges Oel ab. Nach dem Abpressen und Trocknen über Kalk hat man die Säure sofort rein. Die phosphenylige Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem sehr leicht löslich. 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 7.23 Thl. Säure, bei 100° aber 211.4 Thl. Alkohol löst die Säure leicht; sie schmilzt bei 70°. Auf 170° erhitzt tritt allmählich Zersetzung ein, welche bei 250° lebhaft von stattem geht; im H-Strome destillirt nun unter starkem Aufschäumen Benzol und Phenylphosphin über, während der Rückstand aus Metaphosphorsäure besteht. Wahrscheinlich bildet sich bei diesem Proceß zunächst Phenylphosphin und Phosphenylsäure und erst letztere zerfällt in Benzol und Metaphosphorsäure. In ihren Reactionen verhält sich die phosphenylige Säure der phosphorigen Säure entsprechend: scheidet aus erwärmter Sublimatlösung Calomel aus; reducirt SO₂ beim Kochen zu S, fällt aus Silbernitratlösung schwarzes metallisches Silber. — Die phosphenylige Säure ist eine einbasische Säure. Das *Kalisalz* C₆H₅.PO₂KH + 2 H₂O bildet an der Luft zerfließliche Nadeln, das *Ammonsalz* gut ausgebildete rhombische, ebenfalls zerfließliche Tafeln, das *Kalksalz* eine weiße, undeutlich in Blättern krystallisirende Masse und das *Baryumsalz*, welches 4 H₂O enthält, rhombische Krystalle. *Phosphenyligs. Blei* krystallisirt in Nadeln und phosphenyligs. Eisen stellt einen weißen amorphen Niederschlag dar. — Auf die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure, welche im Sinne der Gleichung:



und nicht wie folgende Constitutionsformel der phosphenyligen Säuren verlangen würde:



(1) Daß sich etwa POCl₃ u. PCl₂ · C₆H₅ zu PCl₃ u. OPhCl₂ · C₆H₅ umsetzen, ist directen Versuchen nach nicht der Fall.

erläutert, stützen Michaelis und Ananoff einen Beweis, nach welchem die phosphenylige, beziehungsweise die phosphorige Säure als $\text{OPH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ und als $\text{OPH}(\text{OH})_2$ und nicht als $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_5$ resp. $\text{P}(\text{OH})_3$ betrachtet werden müssen. Beide Säuren halten nicht allen H an O gebunden, sondern ein Wasserstoffatom am P. Durch Einwirkung von Phosphenyltrichlorid auf phosphorige Säure ließe sich diese Auffassung speciell für die letztere Säure noch bestimmter begründen, indem hierbei sicher die Entstehung von Phosphoroxychlorid und zwar in quantitativer Menge, sowie von Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid (letztere beiden nach Ueberführung in Phosphenylige Säure und in Phosphenylsäure), entsprechend der Reaction:



nachgewiesen wurde (1). — Durch Cl läßt sich das am Phosphor gebundene H-Atom nicht ersetzen; es bildete sich unter heftiger Reaction Pyrophosphenylsäure, Phenylphosphin und Phosphorsäure, wobei zugleich das Phenylphosphin durch das Cl größtentheils völlig zerstört wurde. — Durch Einwirkung von mit Benzol verdünntem Phosphenylchlorid auf gleichfalls mit Benzol verdünntes Zinkäthyl haben Michaelis und Ananoff auch ein *Diäthylphenylphosphin* erhalten.

Um zu einem Phosphorharnstoff zu gelangen, hat E. Prechael (2) Jodphosphonium und CS₂ in Röhren eingeschmolzen auf einander einwirken lassen. Unterhalb 140° fand eine Reaction statt, oberhalb dieser Temperatur entstand aber ein enormer Druck, daß bis auf eine sämtliche Röhren platzten. Das Resultat der Einwirkung war ein unerwartetes, denn anstatt des theoretisch gemuthmaßten Körpers CS₂.P₂H₄ hatte sich in vorwiegender Menge *Trimethylphosphin* gebildet. Beim Öffnen der unversehrt gebliebenen Röhre entwich H₂S und P₂P; CS₂ war nicht mehr vorhanden. Mit Wasser übergossen

(1) $\text{P}(\text{OH})_3$ giebt mit $3 \text{PCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{PCl}_2 + 2 \text{OPCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{HCl}$ —

(2) J. pr. Chem. [2] 110, 180.

löste sich die restirende braune Schmiere zum Theil auf, unter Hinterlassung eines ganz hellen gelblich-weißen Pulvers, welches S, P und J enthielt. Die Lösung dagegen gab, mit Natronlauge versetzt, sofort den charakteristischen Geruch von *Trimethylphosphin*. Drechsel erklärt die Bildung des letzteren Körpers im Sinne der folgenden Gleichungen :



wonach :



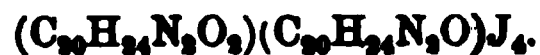
geben. Um diese Voraussetzung durch den Versuch zu prüfen, setzte Drechsel genau 1 Thl. CS₂ auf 3 Thl. PH₄J einer Temperatur von 150° aus. Nach dem Erkalten hatte sich der ganze Röhreninhalt in eine feste braune krystallinische, an einzelnen Stellen mit rothen Krystallnadeln besetzte Masse verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck nur H₂S. In dem an der Luft stark rauchenden Reactionsproducte konnte nach dem Auflösen desselben in Wasser, Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether Trimethylphosphin mit all seinen charakteristischen Eigenthümlichkeiten nachgewiesen werden. Die oben erwähnten rothen Krystallnadeln enthielten J, P und S. Die beschriebene Reaction ist in so weit von Interesse, als sie ein neues Beispiel für die directe Substitution von S durch H (und J) gewährt und zwar nicht unter dem reducirenden Einfluß der Jodwasserstoffsäure, sondern vom Phosphorwasserstoff aus. — CS₂ wird von wässriger HJ oder von Jodphosphonium mit ganz concentrirter HJ bei 150° nicht angegriffen. — Beim Erhitzen von Jodphosphonium mit überschüssigem CS₂ auf 150° entsteht kein Trimethylphosphin; der hierbei stattfindende Zersetzungs Vorgang bedarf noch der näheren Aufklärung und Untersuchung.

Alkaloïde.

H. R. Bauer (1) hat Jodderivate des Coniins, Chinins, Cinchonins, Morphins, Veratrins, Strychnins und Brucins theils neu dargestellt, theils nochmals untersucht. — Eine alkoholische Coniinlösung tropfenweise mit weingeistiger Jodlösung versetzt, dann abgedunstet, in Wasser aufgenommen und über Chlorcalcium gestellt, läßt groÙe Octaëder von *jodwasserstoffsauerm Coniintrijodid* $(C_8H_{15}N)HJ \cdot J_2$ fallen, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, nicht in Benzol, fast nicht löslich in Schwefelkohlenstoff sind und die sich mit salpeters. Silber leicht, doch nicht vollständig umsetzen. — 2 Thl. Chinin nach Pelletier's Vorschrift mit 1 Thl. Jod verrieben, gaben nicht dessen Verbindung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2J_2$, sondern die in Weingeist unlösliche braune harzige $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4J_3$ und eine hierin lösliche, durch Wasser gelb und amorph fällbare $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4J_6$. *α-Chinindijodid* $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ_2$ entsteht durch Fällen von saurem schwefels. Chinin mit jodhaltiger Jodkaliumlösung als kermesbrauner Niederschlag, der aus Alkohol in bronzefarbigem Blättchen krystallisirt, mit Wasser sich zersetzt, in Salpetersäure mit rother, später verschwindender Farbe, dann in Jodkaliumlösung, Aether, Chloroform und Benzol löslich ist. Wird bei der Darstellung in alkoholischer Lösung opefirt, so entsteht ein in Benzol und Chloroform unlöslicher, in Wasser löslicher Körper derselben Zusammensetzung (*β-Chinindijodid*?). *Chininpentajodid* $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ_5$ entsteht, wenn Chinindijodidlösung mit überschüssigem Jod behandelt wird, in fast schwarzen Säulen, mit einem harzigen Körper verunreinigt, der vollständig nicht zu trennen ist. — *Cinchonindijodid* $C_{20}H_{24}N_2O \cdot HJ_2 + 2H_2O$ hinterbleibt als safrangelber blätterig-krystallinischer Körper, wenn 2 Thl. Cinchonin mit 1 Thl. Jod verrieben und mit Alkohol ausgezogen werden. Es ist in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform leicht, nicht löslich in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Schwefel-

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 214, 289; Pharm. J. Trans. [3] 5, 402 u. 422.

kohlenstoff. In die alkoholische Lösung geht nicht das von Pelletier beschriebene Jodcinchonin, sondern jodwasserstoffs. Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O \cdot HJ + H_2O$ über. — *Cinchonintrijodid* $C_{20}H_{24}N_2O \cdot HJ_3$ entsteht als rothbrauner Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von schwefels. Cinchonin mit jodhaltiger Jodkaliumlösung, der aus alkoholischer Lösung in rothbraunen Säulen krystallisirt. Es ist in heißem Benzol leicht, in den übrigen Lösungsmitteln nicht, oder fast nicht löslich. Schwefel- oder Salpetersäure lösen es mit rother Farbe, salpeters. Silber setzt sich mit ihm leicht und vollständig um. Mit Wasser gekocht verliert es 2 Thl. Jod. — Je 2 Thl. Chinin, Cinchonin und Jod mit einander verrieben und mit Alkohol extrahirt hinterließen mikrokrySTALLINISCHES Chinincinchoninjodid :



Jodwasserstoffs. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ + 3 H_2O$, durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure erhalten, ist, entgegen Pelletier's Angaben, in kaltem Wasser nicht löslich und enthält Krystallwasser. — *Morphinsesquijodid* $2 C_{17}H_{19}NO_3 \cdot 3 J$ wird durch Verreiben von 2 Thl. Morphin und 1 Thl. Jod, Krystallisiren des Gemisches aus Weingeist als röthlich-braune krystallinische Masse dargestellt, die in Weingeist, Aether, Chloroform, nicht aber in Wasser löslich ist. *Morphintetrajodid* $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ_4$ entsteht durch Fällen von Morphinsalzlösung mit Jodlösung als kermesbrauner Niederschlag, der aus Jodkaliumlösung in langen, fast schwarzen Säulen anschießt, die in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich in Weingeist, Benzol und Chloroform sind. Salz- und Salpetersäure lösen es roth. — *Ueberjods. Veratrin* wird aus Veratrinlösung durch Ueberjodsäure in mikroskopischen Krystallen niedergeschlagen. — *Veratrintrijodid* $C_{82}H_{64}N_2O_8 \cdot HJ_3$ wird wie Morphintetrajodid erhalten. Die alkoholische Lösung muß unter 60° abgedampft werden, da sonst eine schwarze theerige Masse entsteht. Es ist amorph, rothbraun, nicht löslich in Wasser und Benzol. — *Strychnintrijodid* $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ_3$, wie Morphintetrajodid haltbar, krystallisirt aus Alkohol in violetten, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Nadeln und ist vermuthlich identisch mit

Herapath's $C_{21}H_{22}N_2O_3 \cdot J_3$ (1). Es ist in Lösung unbeständig, während es fest bis 135° erhitzt werden kann. Salpeter- und Schwefelsäure lösen es mit rother Farbe, mit alkoholischer Jodlösung im geschlossenen Rohr erhitzt scheint es eine höhere Jodverbindung zu liefern. — *Brucintrijodid* $C_{21}H_{22}N_2O_3 \cdot HJ_3$ wird wie *Morphintetrajodid* dargestellt, bildet bronzefarbige Nadeln, die in Weingeist, Benzol und Chloroform löslich sind und die in mit der Polarisationssebene paralleler Axenstellung hellgelb, in verticaler bräunlichblau erscheinen. Bauer faßt Seine höheren Jodide nicht als Molekularverbindungen auf, sondern erklärt auf Grund des dreiwertigen Jods ihre atomistische Structur. Er hebt die große Empfindlichkeit der Alkaloidbestimmung mit Kaliumquecksilberjodid hervor und fand, daß selbe noch deutliche Erscheinungen giebt bei :

$\frac{1}{2500}$ Morphin und Nicotin, $\frac{1}{7000}$ Atropin, $\frac{1}{2000}$ Coniin, $\frac{1}{12000}$ Strychnin, $\frac{1}{50000}$ Narcotin, Brucin und Chinidin, $\frac{1}{75000}$ Cinchonin, $\frac{1}{125000}$ Chinin.

C. R. A. Wright (2) hat die Einwirkung organischer Säuren und ihrer Anhydride auf Codein und Morphin studirt. Wird bei 140° getrocknetes Codein mit seinem zweifachen Gewicht Eisessig durch 8 Stunden erhitzt, so entsteht *Diacetylcodein* $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, das durch wiederholtes und rasches Füllen mit Natriumcarbonat und Lösen in Salzsäure, endlich Krystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden kann. Es liefert ein gut krystallisirendes Hydrochlorat der Formel $C_{40}H_{46}N_2O_8 \cdot 2HCl + 4H_2O$, das aus wässriger Lösung mit Platinchlorid einen amorphen gelben Niederschlag der Formel $C_{36}H_{40}(C_2H_3O_2)N_2O_6 \cdot 2HCl$, $PtCl_4$, mit Eisenchlorid aber keine Färbung giebt. Essigsäureanhydrid im Ueberschuß giebt gleichfalls nur *Diacetylcodein*. Ein *Monoacetylcodein* wird von Wright gemuthmaßt, konnte aber nicht von unverändertem Codein getrennt werden. Dessen Bildung tritt auch bei Anwendung berechneter Mengen nicht ein. — Wird Morphin mit seinem zweifachen Gewicht

(1) Jahresber. f. 1865, 454; f. 1867, 626 u. f. 1871, 768. — (2) Chem. Soc. J. [2] 1881, 1081.

Eisessig erhitzt, so bildet sich α -*Diacetylmorphin*, das in Aether löslich und in ätherischer Lösung mit Salzsäure geschüttelt ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Salz der Formel $C_{24}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6 \cdot 2HCl + 6H_2O$ giebt. Mit Ammoniak zersetzt liefert letzteres die freie Base $C_{24}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, die amorph, bei schneller Verdunstung ihrer Lösungen syrupig ist. Ein amorphes Platinsalz entspricht der Formel :



Die reine Base und ihre Salze geben mit Eisenchlorid keine Färbung, eine solche würde von gleichzeitig gebildetem β -*Diacetylmorphin* herrühren. — Wirkt Essigsäureanhydrid im Ueberschuß auf Morphin ein, so bildet sich *Tetracetylmorphin* $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6$, das durch kohlen. Natron gefällt zuerst flockig, dann krystallinisch erscheint, aus Aether in schönen wasserfreien Krystallen anschießt, in Ammoniak schwer, in Kalilauge leicht löslich ist, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Die ätherischen Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich durch Zersetzung mit Wasser entstandenes α -*Diacetylmorphin*. *Tetracetylmorphin* giebt mit Salzsäure genau neutralisirt und über Schwefelsäure gestellt in Wasser sehr lösliche Krystalle von *salzs. Tetracetylmorphin* $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6 \cdot 2HCl$, die ein amorphes Platinsalz der Formel $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ geben. — Werden Essigsäureanhydrid und Morphin nach der Gleichung :



einwirken gelassen, so wird β -*Diacetylmorphin* gebildet, das in Aether löslich, amorph, dessen *Hydrochlorverbindung* äußerst löslich in Wasser, amorph ist und mit Eisenchlorid blaue Färbung giebt. Dieses chlorwasserstoffs. Salz ist viel unbeständiger als das der α -Base, wird durch Ammoniak und Salzsäure unter Abscheidung von freiem, resp. *salzs. Morphin* und *essigs. Ammon*, resp. freier Essigsäure zersetzt. Vollkommen trocken ist es weit beständiger; es ist sehr hygroskopisch. — Bei Anwendung noch kleinerer Mengen von Essigsäureanhydrid entsteht *Monoacetylmorphin* $C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$, das, wie auch dessen *Hydro-*

mg, dem β -Diacetylmorphin und dessen Salz
 ich ist. Wright hat sich überzeugt, daß ein Ge-
 lorphin und der Diacetylbase sich anders als diese
 rivat verhält. Eine Platinverbindung entsprach der
 $\text{[}_{97}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. — Wasser und ver-
 loren wirken in gewöhnlicher Weise auf alle bisher
 n Acetylderivate ein. Tetracetylmorphin wird durch
 ungs in α -Diacetylmorphinacetat verwandelt, das bei
 1 Kochen sich weiter zersetzt. — Das Monoacetyl-
 Beweis dafür, daß die verdoppelte Morphinformel (1)
 — Es scheinen sich außer den beschriebenen De-
 zu bilden ein *Dibutyrylmorphin*, ein α -Benzoyl-
benzoylcodein und *Tetrabenzoylmorphin*. — Die phy-
 Wirkung der Acetylderivate ist im Allgemeinen gleich
 oxymorphin und Dioxycodein; Tetracetylmorphin
 schwächsten zu wirken.

. Wright (2) hat in Wiederholung der Arbeit von
 sen und W. Bruno (3) gefunden, daß durch Einwir-
 trirter Chlorzinklösung auf salzs. Codein nicht das
 eschriebene *Apocodein* $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, sondern bei kür-
 niedrigerem Erhitzen *Tricodein* $\text{C}_{108}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_{18}$, bei
 d stärkerem Erhitzen neben diesem noch eine in-
 liche Base, wahrscheinlich *Tetracodein* $\text{C}_{144}\text{H}_{168}\text{N}_8\text{O}_{24}$
 daß der erste Fall auch dann eintritt, wenn genau
 rift entsprochen wird. Das so erhaltene salzs. Tri-
 nicht ganz rein, da es von Eisenchlorid gefärbt
 he Farbenreaction die genannten Verfasser auch

Da Er früher fand (4), daß Tricodein mit Salz-
 sich nach der Formelgleichung $(\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3)^n =$
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2)^n$ zersetze, glaubt Er, daß die genannten
 der Reinigung ihres Productes das zuerst gebildete
 rch längere Digestion mit Salzsäure umwandeln.

O. Hesse fand (1), daß das *Narceïn* aus wässriger Lösung bei 60° mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, die leicht bei 100° entweichen. Bis 140° erhitzt entweicht weiter 1 Mol. Wasser. Der geschmolzene Rückstand ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich, wird durch Ammoniak in amorphen Flocken gefällt und hat viel Aehnlichkeit mit dem von Wright aus salzs. *Narceïn* erhaltenen Producte. Die Zersetzung, die anscheinend glatt nach der Gleichung $C_{23}H_{29}NO_9 = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8$ verläuft, liefert wahrscheinlich vier, sicher drei Producte, von denen drei, resp. zwei amorph und basischer Natur sind; die letzte Substanz giebt namentlich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid prachtvolle Blaufärbung, ist aber nicht Gallussäure.

A. Wright (2) macht auf die hygroscopischen Eigenschaften des *Narceïnchlorhydrats* $\bar{N}ClH$ ($N = C_{23}H_{29}NO_9$), wie Er es aus einer 8 bis 10 Aequivalente Salzsäure haltenden Lösung erhielt, aufmerksam, das bei 100° erhitzt Krystallwasser verliert, es über Schwefelsäure theilweise wieder anzieht, im Ganzen mehr Wasser enthält, als Petit (3) angiebt ($2\frac{1}{2}H_2O = 8.26$ Proc.) und $3H_2O (= 9.75$ Proc.) entsprechen würde. Durch Abkühlung einer Lösung von $\bar{N}ClH$ in 50 Thl. H_2O wurde ein krystallinisches Salz $6\bar{N} \cdot ClH$ erhalten, das mit kaltem Wasser behandelt endlich entsprechend der Verbindung Petit's $10\bar{N}ClH$ 0.76 Proc. Chlor enthielt, dieses aber durch weitere Digestion bis auf 0.4 Proc. verlor. Der letzte Rest konnte auch durch Füllen mit Alkali und wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernt werden. Als salzs. *Narceïn* mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, entstand aber kein dem Chlorocodid analoges Product, sondern nach der Gleichung $C_{23}H_{29}NO_9HCl = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8HCl$, die Hydrochlorverbindung einer neuen Base, die amorph, wenig in Aether, doch leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist. Ihre Salze geben mit Eisen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 105. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 109; Monit. scientif. [8] 4, 845. — (3) Jahresber. f. 1872, 755.

chlorid eine dunkel blauviolette, später bräunlich werdende, mit chroms. Kali und Schwefelsäure eine röthlich-violette Färbung. 0·1 bis 0·2 g verübt bei subcutaner Injection bei Katzen und Hunden keine ersichtlichen Wirkungen.

Durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf *Morphin* hat G. Nadler (1) (wie, ist nicht beschrieben) ein *Alkaloïd* erhalten, dessen Hydrochlorid blendend weiß, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether ist. Seine wässerige Lösung läßt mit Ammoniak und Pottaschelösung versetzt das neue Alkaloïd als dichtes weißes amorphes Präcipitat fallen, das im Ueberschuß der Fällungsmittel schon in der Kälte löslich ist, durch Kochen der Pottaschelösung wieder gewonnen werden kann und an der Luft ohne Veränderung und gleich dem Aluminiumhydroxyd eintrocknet. Die wässerige Hydrochloridlösung giebt mit Platinchlorid einen blasgelben, mit Schwefelsäure einen weißen amorphen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine amethystrothe Färbung. Schwefelsäure löst das Alkaloïd in der Wärme zur schwarzgrünen Flüssigkeit, die bis zum Verflüchtigen der Säure erhitzt sich nicht ändert. Analysen führt der Verfasser nicht an.

O. Hesse (2) sieht die in Java cultivirte *Cinchona calisaya* als besondere Species an, die höchst wahrscheinlich schon von Südamerika nach Java gebracht wurde. Die botanischen Merkmale dieser Species sind mit denen der *Cinchona calisaya* Wedell's gleich oder fast gleich und die beiden Arten unterscheiden sich nur darin, daß die letztere, mit der die *Cinchona ledgeriana* identisch sein dürfte, viel Chinin, die erstere in der Regel keines, dafür aber erhebliche Mengen von Conchinin enthält. Hesse hat in 100 Theilen einer schon früher von de Vrij untersuchten Rinde von Tjibadas 4·11 Theile Alkaloïde und zwar 3·18 Conchinin, 0·16 Cinchonin und 0·77 amorphe Basen gefunden (3). Er behauptet, das von Zorn (4) unter-

(1) Pharm. J. Trans. [8] 5, 47. — (2) Ann. Chem. 134, 887; Pharm. J. Trans. [8] 5, 482. — (3) Siehe auch Jahresber. f. 1869, 940. — (4) Jahresber. f. 1873, 798.

suchte Chinidin wäre Conchininsulfat gewesen, weist nach, daß man aus dem letzteren nach Zorn's Vorschrift mit Salzsäure das Conchinindichlorhydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$ in hübschen farblosen Prismen erhält, die aus warmer Salzsäure krystallisirt schwefelsäurefrei anschießen, auf 100 bis 120° erhitzt Krystallwasser und Salzsäure verlieren. Mit Ammoniak zersetzt liefert das Salz ein nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen chlorfreies Alkaloid (1). Die von Zorn durch Einwirkung von Salzsäure auf Cinchonin, Cinchonidin und Chinin erhaltenen Körper hält Hesse für Additionsproducte, so das Chlorcinchonid = $C_{20}H_{23}ClN_2O$ für Hydrochlorcinchonin, vorausgesetzt, daß es nicht vom Cinchonicin abgeleitet werden kann. Das gegenwärtig als „Chinidinsulfat“ declarirte Product, besonders englischer Fabriken, besteht im Wesentlichen aus Cinchonidin und enthält nur ganz ausnahmsweise Conchinin.

J. E. de Vrij (2) bestreitet, daß die auf Java gebaute *Cinchona calisaya* eine besondere Species sei; daß Sein (3) Beweis für den Chinidingehalt der Rinde ungenügend sei und Hesse in denselben zu 3.18 Proc. angiebt, während Er nur 0.50 Proc. fand; daß ein den Namen Chinidinsulfat verdienendes Product sehr selten im Handel vorkomme.

Nach A. C. Oudemans (4) ist das *Chinin* in reinem *Benzol* nicht leicht löslich, wie A. und Th. Husemann angeben (5), da letzteres bei 15° etwa $\frac{1}{200}$, in der Siedhitze etwa $\frac{1}{20}$ Chinin in Lösung bringt. Beim Erkalten der Lösung schießen, wahrscheinlich triklone, Nadeln an, die *Chininbenzol* der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$ sind. Aehnliche Verbindungen geben auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, so Toluol der Benzolverbindung ähnliche Krystalle, Isoxytol zusammenhängende Krystallwarzen, Mesitylen eine strahlige Krystallmasse. Die Benzol- und Toluolverbindung, welch letzterer die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_8$ zukommt, entlassen den Kohlenwasserstoff

(1) Zorn hat das Umkrystallisiren unterlassen. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 5, 501. — (3) In d. im Jahresber. f. 1859, 578 (4) u. f. 1860, 558 angef. Abhandl. — (4) Arch. néerland. 9, 285. — (5) Husemann, Pflanzenstoffe 290.

dicken gelbrothen Mutterlaugen (F) krystallisiren nun nicht mehr. B und C sind fast nur Chinolsäure. Diese wird durch heisse concentrirte Salzsäure in eine Chlorwasserstoffverbindung übergeführt, die durch Krystallisiren aus heißer Salzsäure gereinigt, dann durch Wasser zersetzt wird. D enthält Oxycinchomeron-, Cinchonin- und etwas Cinchomeronsäure, die in Kalksalze übergeführt werden. Zuerst krystallisirt das Salz der Oxycinchomeron-, dann das der Cinchomeronsäure heraus. Die Mutterlauge wird fractionirt mit Kupferacetat gefällt, wobei zuerst das Salz der Cinchomeronsäure, dann das der Cinchoninsäure erhalten wird. E ist fast reine Cinchoninsäure. F wird durch Ammoniak von einem in diesem unlöslichen Harz getrennt, neutralisirt, hierauf durch Silbernitrat die Cinchonin- und Cinchomeronsäure gefällt; die Salze werden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Säuren dann wie oben getrennt. — Die *Cinchoninsäure* krystallisirt aus längere Zeit gekochten wässerigen Lösungen wasserfrei, dem Caffein ähnlich, dagegen mit 4 aq in ausgebildeten prismatischen Krystallen, wenn Kochen vermieden wird (1). Bei langsamer Verdunstung schießen wasserhaltige Tafeln an. Die Säure mit Krystallwasser verwittert, ist in Weingeist schwer, in Aether nicht, in Wasser nur nach längerem Kochen, leicht in verdünnten Säuren löslich, die wasserfreie wird von Wasser leichter aufgenommen. Die Lösung wird durch Bleizucker nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels und in viel Wasser löslich. Sie reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate. Das *Kalksalz* $C_{20}H_{12}CaN_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist in heißem Wasser etwas, in kaltem so gut wie nicht löslich. Das *Kupfersalz* ist wasserfrei, bildet dunkel veilchenblaue Blätter, ist in Wasser sehr schwer löslich. Das *Silbersalz* ist nicht charakteristisch. Das *Kalialz* $C_{20}H_{12}K_2N_2O_4 + H_2O$ krystallisirt blumenkohlartig. — In Salzsäure gelöst giebt die Cin-

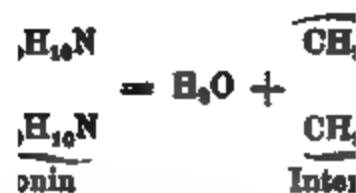
(1) Die letzteren hat Ditscheiner gemessen. Siehe die Originalabhandlung.

Säure mit Platinchlorid
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{HCl}$
 r löslichen Nadeln. Er
 unter Zersetzung und
 Kalksalz riecht erhitzt
 erhitzt zerfällt sie glatt
 — *Chinolinsäure* bildet
 h dem schwefelsauren C
 ich-bitter, ist sehr schwe
 teln der sauren Lösung
 al- oder Essigsäure lösl
 bhaf carminroth, die Fä
 Wasserzusatz. Sie kry
 V_2O_4 . Das *Silbersalz* ist
 en Salze krystallisiren
 en. Mit *Salzsäure* bilde
 die durch Wasser zerset
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ —
 1 Nadeln gefällt wird.
 litze wie die Cinchonin
 sie salpetrig. Kalium, mi
 oproduct. Mit dem zwe
 el Brom im zugeschn
 zusatz erhitzt bildet sic
 Umkrystallisiren aus V
 rystallisirt in fast farblose
 er Formel $\text{C}_9\text{HBr}_2\text{N}$ ersch
 ntsteht aus demselben e
 schaften des *Chinolins*
 N_2O_4 ist am besten i
 1, aus der sie in nadeln
 in Aether und Alkohol
 lt sie sich ähnlich den
 roducten. Das *Calcium*
laryumsalz $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Ba}_2\text{N}_2\text{C}$
 omoniakalischen Säurelös

als krystallisirte Niederschläge erhalten, sind in Wasser schwer löslich und verlieren das Krystallwasser erst bei 190° . Das *Kupfersalz* $C_{11}H_5Cu_3N_2O_8$ fällt aus der essigs. Säurelösung mit Kupferacetat als himmelblauer krystallinischer Niederschlag, der wasserfrei und in Wasser fast unlöslich ist. Das *Silbersalz* $C_{11}H_5Ag_3N_2O_8$, durch Fällung erhalten, ist ziemlich lichtbeständig. Die Cinchomeronsäure giebt mit Aetzkali geschmolzen kein salpetrigs. Kalium; Brom und Wasser verwandeln sie in eine gelbe krystallinische, schwer rein darstellbare, brom- und stickstoffhaltige Substanz. Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt geht sie in Oxycinchomeronsäure über, ihr Kalksalz giebt bei der Destillation *Pyridin*. — Die *Oxycinchomeronsäure* krystallisirt in verwachsenen, stark glänzenden Blättern, die schon in kaltem Wasser beträchtlich löslich, leicht in Weingeist, nicht löslich aber in Aether sind. Eisenvitriol färbt wässrige Lösungen blutroth, freie Säuren wirken entfärbend. Sie enthält Krystallwasser, das bei 120° entweicht, wasserfrei entspricht sie der Formel $C_{11}H_8N_2O_8$. — Das *Kalisalz* $C_{11}H_4K_4N_2O_8$ ist sehr hygroskopisch, das *Kupfersalz* $C_{11}H_5Cu_3N_2O_8$ ist ein schleimiger amorpher Niederschlag, das *Silbersalz* $C_{11}H_4Ag_4N_2O_8$ dunkelt nach am Lichte und beim Trocknen, das *Kalksalz* $C_{11}H_5Ca_3N_2O_8$ stellt sandige matte, im Wasser fast unlösliche Krystalle dar. — Oxycinchomeron- sowie Cinchomeronsäure verlieren mit nascirendem Wasserstoff behandelt ihren Stickstoff vollständig als Ammoniak, letztere geht hierbei in *Cinchonsäure* $C_{11}H_{14}O_9$ über; die erstere liefert höchst wahrscheinlich dasselbe Product. Die Cinchonsäure wird dargestellt, indem eine kalische Lösung von Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam so lange gekocht wird, bis die Ammoniakentwicklung beendigt ist. Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säurelösung mit Thierkohle entfärbt und zum Syrup gedampft. Oft erst nach Monaten schießen sehr zerfließliche Krystalle an, die nur aus ätherischer Lösung ganz rein zu erhalten sind. Die Cinchonsäure schmeckt stark und angenehm sauer, ähnlich der Weinsäure, ihre wässrige Lösung wird von

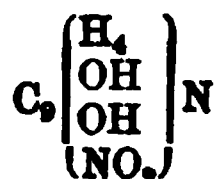
Pyrocinchonsäure

zen des Silbers,
 izucker weiß gefä
 ver-, *Kalk-* und *A*
 und nach der I
 et sich aus der
 $O_6 + 6H + 3E$
 hinterläßt sie ge
 ällt sonst glatt nac
 $+ H_2O$ in Wasse
 tztere als erstarrte
 Destillation und
 gut ausgebildete I
 äure ist in Aethe
 schmeckt süß,
 sich mit Wassere
 die Cinchonsäure
 Mit schmelzendem
 Fettsäuren, mit Cl
 gsäure. Acetylchlor
 ösung mit Natrium
 $C_{10}H_{10}O_6 + H_2$
honsäure über, di
 durch Aether ausg
 irt erhalten werde
 isches *Silbersalz* e
 l erklärt die Bildu
 rmaßen :



mel der Cinchonin
 in Chinol- und C
 iefert, die nur sel
 nsäure zerfällt in

Rest geht nach der Formelgleichung $C_{11}H_7NO_2 + NHO_2$ und $H_2O = C_{11}H_8N_2O_6 + H_2O$ in Cinchomeronsäure über, der erstere wird in Chinolsäure :



verwandelt, die zum Chinolin C_9H_7N in nächster Beziehung steht. Die Cinchomeronsäure, die Oxycinchomeronsäure und die Cinchonsäure sind dreibasisch, letztere zwei aber auch wahrscheinlich 5- resp. 6-atomig, die Pyrocinchonsäure zweibasisch und dreiatomig.

Die Carboxycinchoninsäure $C_{21}H_{14}N_2O_4$ von Caven-
t ou und Willm (1) erklärt Weidel auf Grund der überaus ähnlichen Salze als Cinchoninsäure, die nitrierte gelbe Substanz, die Zorn (2) aus Seinem Hydrocinchonin erhielt, als rohe Chinolsäure. Weidel bezweifelt die aromatische Natur des Cinchonins.

Fr. Rochleder und Skraup (3) theilen in einer vorläufigen Anzeige mit, daß Sie durch *Oxydation des Cinchonins* mit Chromsäure eine diamantglänzende krystallisirende *Base* der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ erhalten haben und in ganz gleicher Weise das Dihydrocinchonin behandeln werden.

J. Skalweit (4) hat die Umwandlung des *Cinchonidins* in eine dem Chinin identische oder isomere Base versucht. Hierzu wurde fein gepulvertes Cinchonidin mit Schwefelkohlenstoff übergossen und unter Umschütteln Brom zugetröpfelt, wobei ersteres in eine gelbe nadelige, in Alkohol lösliche Substanz überging, die aus Wasser in langen farblosen Nadeln der Formel $C_{20}H_{22}Br_2N_2O + 2HBr$ anschoß. Letztere Verbindung, das *zweifach-bromwasserstoffs. Dibromcinchonidin*, giebt nach längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, abwechselndem Fällen mit Wasser und abermaligem Lösen und Erhitzen, das schön krystallisirte *Dioxycinchonidin* $C_{20}H_{24}N_2O_3$, aus dem das

(1) Jahresber. f. 1869, 720. — (2) Jahresber. f. 1873, 798. — (3) Chem. Centr. 1874, 422. — (4) Ann. Chem. Pharm. 179, 102.

neutrale schwefels. Salz $2(C_{20}H_{24}N_2O_8)$ lichtbrechenden weissen Blättern, die lieren und das *saure schwefels. Salz* harten Krystallgruppen dargestellt wurde mit Platinchlorid versetzt den sehr feinkörnigen Niederschlag $C_{20}H_{24}N_2O_8 \cdot 2$ oxycinchonidin scheint mit Streckenisch zu sein.

J. E. de Vrij (2) hat das *Chinamin* dargestellt, in der allein gefunden wurde, während andere Rinden nicht lieferten. de Vrij's Methode weicht darin ab, dass die das Chinamin enthaltende Rinde abgedunstet, der Rückstand in neutralem Wasser gelöst, die Lösung dieses mit Schwefelcyankalium versetzt, eine gelbe weichharzige Masse, die das Chinamin herausscheidet. Die abfiltrirte farblose Lösung fällt man mit Salzsäure gefällt und das niedergeschlagene Chinamin aus siedendem Alkohol krystallisirt. Rinde 0.51 g = 0.38 Proc. Alkaloid.

J. E. de Vrij (4) gelangt durch die Oxalate des Chinicins, Cinchonins, Cinchonidins zu dem Schlusse, dass letztere nicht ein je nach Umständen wechselndes Gemisch von Alkaloiden seien. Das Oxalat des Chinicins ist in Chloroform schwer, bei dem Erkalten fallen Krystalle heraus, die eine formverbindung vermuthet. Das Oxalat des Cinchonins ist schon in der Kälte leicht löslich in Chloroform. Die Chloroformlösung wird durch die amorphe Base. Die Chloroformlösung, wenn sie mit einigen Tropfen Wasser versetzt wird, fällen letzteren bleibt auch mit viel Wasser.

(1) Jahresber. f. 1858, 871. — (2) Plin.
(3) Jahresber. f. 1872, 757; f. 1873, 795. —
— (5) Jahresber. f. 1873, 797.

amorphen Base ist sehr hygroskopisch, während die Oxalate des Chinicins und Cinchonins diese Eigenschaft nicht theilen. Er tritt für die Existenz von Sertürner's *Chinioïdin* ein, das Er verunreinigt mit nicht näher gekannten Substanzen im käuflichen Chinoïdin vermuthet.

M. Konrad (1) beschreibt das *Strychnin-Monochloraceton* $C_{21}H_{23}N_2O_3 + CH_2Cl.CO.CH_3$, das Er erhielt, als 10 g feingepulvertes Strychnin mit 2.5 g Monochloraceton und Alkohol im verschlossenen Rohr längere Zeit auf 130 bis 140° erhitzt wurden. Die ausgeschiedene Substanz wird mit Wasser versetzt, zur Verjagung des Alkohols erwärmt, vom Strychnin abfiltrirt, die Lösung mit Ammoniak von salzs. Strychnin (2) befreit, wiederholt zur Trockne verdampft und in absolutem Alkohol gelöst, endlich durch oftmaliges Umkrystallisiren von färbenden Bestandtheilen gereinigt, da Thierkohle die Substanz selbst hartnäckig zurückhält. Rein erscheint das Strychnin-Monochloraceton in weissen büschelförmigen Krystallen, die schwer in kaltem Wasser (bei 15° löst dieses 6.5 Proc.), leicht in warmem, dann in Aethyl- und Amylalkohol, unlöslich in Aether sind. Schwefelsäure und chroms. Kali geben die violette Strychninreaction, doch anscheinend unter tiefer eingreifender Zersetzung. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien und durch Ammoniak nicht gefällt, Platinchlorid fällt die in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl)_2PtCl_4 + 2aq$. Platincyankalium erzeugt eine krystallinische, Jodkalium eine anfänglich amorphe braune, später gelb und schuppig werdende Fällung, Salpetersäure gelbe Nadeln. *Strychninacetonsulfat* entsteht durch Behandeln der Chlorverbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurem Silber und krystallisirt aus warmer Lösung in kugelförmigen Aggregaten von Krystallnadeln. Bei Zusatz überschüssiger Schwefelsäure entsteht das saure Salz $2(C_{24}H_{27}N_2O_3SO_4H) + 3aq$. Das Strychninacetonsulfat giebt vorsichtig mit Barytwasser zersetzt die *Hydroxyl-*

(1) Mitth. Hilg. Labor. 1874, 1. — (2) Durch Zersetzung des Reactionproductes entstanden.

E. R. Squibb (1) ergeht sich in Betrachtung der therapeutischen Eigenschaften des *Ergotins* (2).

W. Schwanert (3) beschreibt das schon früher (4) entdeckte *Alkaloïd* faulender *Leichen*. Er erhielt aus Leber, Milz und Gedärmen einer Kinderleiche in dem Aetherauszug der kalischen Flüssigkeit ein in der Wärme leicht verdampfendes Oel, das ähnlich wie Propylamin riecht, stark alkalisch reagirt und widerlich, doch nicht bitter schmeckt. Mit Salzsäure geht es eine weiße krystallisirende Verbindung ein, die leicht zerfließt, in Weingeist löslich ist und mit Natronlauge versetzt eigenthümlich riechende Dämpfe entwickelt. Die salzs. Verbindung giebt mit Platinchlorid einen 31.35 Proc. Platin haltenden schmutzig gelben Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Sternchen, mit Goldchlorid einen bläsgelben amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weißen krystallinischen, mit Kaliumquecksilberjodid, Natriumphosphormolybdat, Gerbsäure und Kaliumcadmiumjodid einen weißen, respect. gelben durch Ammoniak blau werdenden, respect. spärlichen, respect. keinen Niederschlag. Salpetersäure löst gelb, Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt röthlichbraun, später grün, natriummolybdathaltige Schwefelsäure beim Erwärmen blau, dann grau; Schwefelsäure färbt schmutzig braungelb, während Selmi (5) hier violettrothe Färbung wahrnahm. — Rörsch und Fassbender (6) berichten Aehnliches, nur fanden Sie sowohl in den Aetherauszügen der kalischen als auch sauren Flüssigkeit einen Körper, der sich gleich einem Alkaloïd verhielt. — Ad. Dupré (7) nimmt für sich und H. Bence Jones die Priorität (8) der Entdeckung dieses Leichenalkaloïds in Anspruch, daß er nur aus kalischer Lösung in Aether übergehe und macht auf die blaue Fluorescenz seiner Lösungen, besonders der schwefelsauren, aufmerksam. Rörsch und Fassbender haben übrigens auch

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 912 u. 956. — (2) Jahresber. f. 1865, 684; f. 1867, 766. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1332. — (4) Jahresber. f. 1866, 753. — (5) Jahresber. f. 1873, 898. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1064. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1491. — (8) Jahresber. f. 1866, 753.

in Ochsenleber einen aus kalischer und saurer Lösung
übergehenden alkaloidartigen Körper wahrgenommen.

Kohlehydrate; Glycoside.

Reiger (1) empfiehlt, das Schweizer'sche *Lösungs-*
) derart zu bereiten, daß feine Kupferspäne in eine
ahnbürette gefüllt und mit starkem Ammoniak über-
werden. Wird die Flüssigkeit wiederholt abgelassen
er eingegossen, so ist sie nach mehreren Stunden voll-
gesättigt und löst Baumwolle bei mittlerer Temperatur
tigkeit.

Nägeli (3) betrachtet die *Stärke* als einen Complex
ener Modificationen, die von Jod blau, violett, roth,
und gelb gefärbt werden und in der angeführten
lge an Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Wasser
1, so daß die gelbe Modification mitunter fast unan-
ist. Die widerstandsfähigsten bilden die Hülle des
im Innern sind alle innig gemengt, so daß beim Be-
mit Wasser mehrere gleichzeitig in Lösung gehen.
mit Wasser verwandelt die einzelnen Arten in immer
zersetzbar. Die verschiedenen Stärkesorten besitzen
selbe quantitative Zusammensetzung, Weizenstärke ent-
r gelbe, fast keine blaue, viel violette, Kartoffelstärke
e und gelbe, wenig violette Substanz. Durch Kochen
en Modification mit Wasser erhielt Nägeli eine in
einen Nadeln krystallisierende Substanz, das *Amylo-*
 $C_{36}H_{62}O_{31}$, das in kaltem Wasser fast nicht, leicht aber
m von 60 bis 65° löslich ist, ohne zuvor aufzuquellen.
stanz scheint allein nicht zu diffundiren, wohl aber mit

Rep. Pharm. 22, 732. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 246; f. 1858,
59, 217, 542. — (3) Ann. Chem. 173, 227; siehe auch Jahresber.
8; f. 1859, 544; f. 1863, 571.

anderen diffundablen Körpern. Kalilauge wirkt verändernd ein, in Folge dessen wird auch Fehling'sche Lösung leicht reducirt. Das Amylodextrin wird aus wässriger Lösung durch Alkohol schwer, nicht durch Gerbsäure, Bleiessig, schwach durch Barytwasser gefällt. Alle die Stärke verändernden Agentien wirken auch und viel leichter auf das Amylodextrin ein. Es geht vollständig in Dextrin über. Nägeli nimmt auch hier zwei, eine „violette“ und eine „rothe“ Modification an, für das Dextrin desgleichen zwei, eine „rothe“ und eine gelbbraune. Die Stärkegruppe bestände demnach von der „gelben“ Stärke bis zum „gelben“ Dextrin aus einer ganzen Reihe von Körpern, von denen nur Stärke, Amylodextrin und Dextrin chemisch verschieden sind, die je wieder, durch physikalische Unterschiede bedingt, Modificationen zeigen.

A. Vogel (1) erhielt durch Behandeln gewöhnlicher weißer Oblaten mit warmem Wasser eine wasserklare Flüssigkeit, die Er als Titrir-Stärkekleister empfiehlt. Oblaten mit kaltem Wasser übergossen liefern eine sehr gut filtrirbare Lösung, die mit Jod deutlich reagirt und die nach Ihm eine wirkliche *Stärke*lösung ist.

J. Habermann (2) hat nun auch das *Amylum* und *Paraamyllum* der Einwirkung von Brom, Wasser und Silberoxyd unterzogen. Die Reactionerscheinungen waren dieselben wie bei anderen Kohlehydraten (3). Aus den Oxydationsproducten wurden die Kalk-, Baryt- und Cadmiumsalze durch Sättigung der betreffenden Laugen mit Carbonaten dargestellt. Aus *Amylum*: Das Kalksalz war *dextrons. Calcium*, das Barytsalz, das Anfangs gummiartig eintrocknete, später aber in Krystallen anschoß, *glucons. Baryum*. Aus *Paraamyllum*: Mit Baryt wurde das Salz der *Dextronsäure*, mit Kalk, der Löslichkeit und dem Krystallwassergehalte nach, das einer neuen, mit *Dextron-* und *Gluconsäure* isomeren Säure erhalten. Die freien Säuren bilden

(1) N. Rep. Pharm. 22, 7. — (2) Ann. Chem. Pharm. 132, 11. —

(3) Jahresber. f. 1861, 728; f. 1870, 838; f. 1872, 526.

saure farblose Syrupe. Die Säure aus Paraamylum ist mit jener aus Amylum demnach nicht identisch, geht aber durch den Einfluß einer Base, wie Baryt, in Dextronsäure über, wie Dextronsäure in Gluconsäure sich umzubilden scheint. Wie nachträglich gefunden wurde ist *Gluconsäure krystallisirt* zu erhalten.

C. O'Sullivan (1) giebt eine ausführliche Beschreibung Seiner schon früher (2) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von *Diastase* und verdünnten Säuren auf *Stärke*. Er findet, daß *Dextrin* nicht durch bloßes Fällen mit Alkohol, sondern nur durch Ansetzen mit Hefe und dann oft wiederholtem Niederschlagen durch Weingeist, von Zucker getrennt und rein erhalten werden kann. Den Zucker vollkommen zu entfernen gelang Ihm aber nicht. Reines Dextrin ist vollkommen weiß, enthält über Schwefelsäure getrocknet noch 1 Wasser, das erst nach 8-stündigem Trocknen bei 100° entweicht. Getrocknet löst es sich unter Temperaturerhöhung. Sein spec. Gew. ist 1.03845, sein Drehungsvermögen $[\alpha] = + 213$. Auch L. B o n d o n n e a u (3) konnte käufliches *Dextrin* durch Fällen mit Alkohol aus wässriger Lösung von Zucker nicht trennen, erhielt aber ein vollkommen reines Product nach Kochen des Dextrins mit alkalischer Kupferchloridlösung. Sein Dextrin giebt mit Jod eine dunkelrothe Färbung, die bei 40° verschwindet, beim Erkalten wieder hervortritt, mit Aetznatron keine Braunfärbung, mit ammoniakalischer Silberlösung sowie Goldchlorid keinen, mit Barytwasser und ammoniakalischer Bleizuckerlösung je einen Niederschlag. Zuckerhaltige Dextrinlösungen werden von Alkalien braun bis schwarz gefärbt, von Silber- und Goldlösungen gefällt, dagegen wird bei steigendem Zuckergehalt die Barytreaction schwächer. Früher vollkommen reines Dextrin ist schon nach dem Trocknen bei 70°, wenn auch nur schwach (0.002 Proc.), zuckerhaltig. Vollkommen säurefreies Stärkemehl

(1) Monit. scientif. [3] 4, 210. — (2) Jahresber. f. 1872, 771. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 50 u. 149.

enthält, stundenlang in trockener Atmosphäre erhitzt, nur geringe Mengen *Zucker*, diese steigen aber, wenn auch nur die leiseste Spur freier *Säure* zugegen und die Atmosphäre *feucht* ist. Die Gegenwart freier Säure beschleunigt aber auch die Dextrinbildung wesentlich. Obiges erklärt den Zuckergehalt des käuflichen Dextrins. Zu ähnlichen Resultaten gelangte A. Pöhl (1), Der untersuchte, ob *Glucose* im Weizen- und Roggenkorne präexistire, oder erst durch Einwirkung des Mucins oder Ceralins auf Stärke bei Gegenwart von *Wasser gebildet* werde. Bei 90° getrocknete rasch zerstoßene Körner mit Alkohol (95 Proc.) extrahirt, lieferten nicht die Spur Zucker, wohl aber ungetrocknete. Die gefundene Zuckermenge ist in der Regel gering, bedeutendere Mengen können als sicheres Zeichen dienen, daß das untersuchte Product längere Zeit feucht war.

Nach Musculus (2) ist das Amylogen Flückiger's eigentlich nicht in Wasser löslich, da concentrirte Lösungen das Filter bald verstopfen und die mit Alkohol gefällte Verbindung, einmal trocken geworden, sich auch in kochendem Wasser nicht mehr löst. Er nimmt an, daß das Amylogen noch die Structur der Stärke beibehalten habe. Wirklich *lösliche Stärke*, die frei von organisirter Substanz ist, erhält man (3), indem Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Lösung mit Kreide gesättigt und zum Syrup verdampft wird. Aus diesem scheiden sich bei längerem Stehen äußerst kleine Körnchen ab, deren GröÙe mit der Zeit zunimmt. Der Syrup abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen, in heißem gelöst, fällt mit etwas Alkohol Amylogen heraus, die Lösung giebt beim Verdampfen eine vollkommen weiÙe Masse, die in kaltem Wasser nicht, leicht löslich in solchem von 50° ist, beim Erkalten nicht wieder herausfällt. Zur Trockene gedampft oder mit Alkohol gefällt löst sich der Niederschlag in warmem Wasser vollkommen wieder auf. Bei

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 321. — (2) Bull. soc. chim. [2] 33, 26; Ann. chim. phys. [5] 3, 385. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 854.

starker Abkühlung fällt er vollständig als dichter Bodensatz heraus, der dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt. Verunreinigt mit Dextrin oder Glucose zeigt er seine Eigenthümlichkeiten nicht. Er reducirt nicht, sein Rotationsvermögen ist das 4-fache der Glucose. Diastase wirkt auf ihn gleich wie auf gewöhnliche Stärke, nur rascher. Jod färbt verdünnte Lösungen roth, concentrirte violett. Mäßig concentrirte Lösungen mit so viel Jod versetzt, daß sie dunkelrothbraun gefärbt werden, nehmen beim Verdampfen an der Luft eine violette, endlich blaue Farbe an, die beim Verdünnen mit Wasser wieder violett, dann roth wird. Chlorcalciumlösung fällt aus der rothen Lösung einen blauen Niederschlag, der mit der gewöhnlichen Jodstärke nicht identisch zu sein scheint. Musculus bestätigt ferner die Angaben Schwarzer's (1) über die Spaltung der Stärke durch Diastase und sucht die Homogenität der gewöhnlichen Stärke zu beweisen.

E. J. Maumené (2) findet das *spec. Gewicht* des reinen *Rohrzuckers* bei 15° mit 1.5951, während ältere Bestimmungen höhere Dichten ergaben. Das Lösen von Rohrzucker in Wasser geht nicht ohne Volumveränderung vor sich, wenn Zucker und Wasser anders als in ungefähr gleichen Gewichtsmengen auf einander wirken. Bei überschüssigem Wasser tritt eine Contraction, bei überschüssigem Zucker eine Ausdehnung ein, welche beide allerdings nur gering sind.

Gewichtsmenge Zucker in 100 Wasser gelöst	Volum in cbcm				Differenz c — o
	des Zuckers a	des Wassers b	Totales		
			berechnet c (a + b)	beobachtet o	
9.403	5.8988	100.08751	105.9863	105.8765	+ 0.1098
74.434	46.6670	"	146.7505	146.5490	+ 0.2055
144.288	90.4633	"	190.5508	190.8082	— 0.2574
204.907	128.4679	"	228.5554	228.5642	— 0.0088

(1) Jahresber. f. 1870, 854. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 33.

Auf Grund dieser Beobachtungen corrigirt der Verfasser verschiedene Tabellen.

Wird nach E. Laborde (1) über vollkommen trockenen *Rohrzucker* ein Strom von gut getrocknetem *Ammoniakgas* geleitet, so wird ersterer anfangs opalisirend, nach etwa 12 Stunden dickflüssig. Der Zucker nimmt so im Maximum 7.83 Proc. Ammoniak auf, verliert aber einen Theil schon in schwächerem Gasstrome; der Luft ausgesetzt sinkt die Gewichtszunahme auf 1 bis 2 Proc. Nach 3 Monaten besaß der Zucker noch 0.37 Proc. Ammoniak und einen stark bitteren Geschmack. *Glucose* wird unter gleichen Bedingungen rasch flüssig, es tritt Färbung und Bildung sehr kleiner nadeliger Krystalle ein.

Nach A. Gautier (2) entsteht ein neues *Isomeres der Saccharose*, wenn eine Lösung von vollkommen reiner *Glucose* in absolutem Alkohol unter stetem Kühlen mit Eis, langsam bei Abschluß des Lichtes mit trockenem Chlorwasserstoffgase gesättigt wird. Die gesättigte Lösung wird erhitzt, im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, der gefärbte Syrup mit kohlens. und etwas Aetzbaryt abgesättigt, wiederholt in Alkohol (94 Proc.) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich durch Aether von einer stark bitter schmeckenden Substanz befreit. Der Körper ist farblos, von gummiartigem Ansehen und Geschmack, sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Bei 100° getrocknet verliert er $\frac{1}{20}$ Wasser und wird hart und durchsichtig, vollkommen wasserfrei erhält man ihn jedoch nur durch mehrstündiges Trocknen bei 130° im Kohlensäurestrome. Er ist nicht gährungsfähig. Seine wässerige Lösung reducirt nicht Fehling'sche Flüssigkeit, durch Erhitzen derselben auf 160° bildet sich nach der Gleichung :



ein Zucker, der mit *Glucose* nicht identisch zu sein scheint, da er zwar Kupferlösung reducirt, aber stark süß schmeckt und sehr schwer gährungsfähig ist. Der von Schützenberger

(1) Compt. rend. 78, 82. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 145.

erhaltene Körper $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (1) ist nach Gautier das *Octoacetylproduct* der oben beschriebenen neuen Zuckerart, deren Bildung er mit dem Entstehen der Aldane (2) aus Fettsäurealdehyden vergleicht.

C. O'Sullivan (3) beschreibt auch die Darstellung und Eigenschaften der *Maltose* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (4). Sie ist in Alkohol schwerer löslich wie Dextrose, reducirt Kupferlösung wie 63·9 bis 65·5 Dextrose und besitzt ein Drehungsvermögen $(\alpha) = 150$. Das sonst Mitgetheilte ist im Wesentlichen identisch mit dem Jahresber. f. 1872, 771 Gesagten. E. Schulze (5) bestätigt O'Sullivan's Angaben, findet nur deren Drehungsvermögen mit $(\alpha) = 149·5$ und die Reduktionsfähigkeit gleich 66 bis 67 Dextrose.

L. Vignon (6) constatirt neuerdings, daß vollkommen reiner Mannit das polarisirte Licht nicht ablenkt. Wird er jedoch mit Borsäure oder bors. Salzen in wässrige Lösung gebracht, so wird er rechtsdrehend und zwar bewirkt dieselbe Menge Borsäure an Basen gebunden ein stärkeres Drehungsvermögen als in freiem Zustande. So zeigte eine Borsäure-Mannitlösung, die ursprünglich eine Ablenkung von $\alpha = +1·38^\circ$ zeigte, mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonat abgesättigt, Ablenkungen von $\alpha = +5·813$, $\alpha = +6·63$ und $\alpha = +6·73$. Die Rotationsfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu. Arsensäure und arsens. Alkalien rufen gleichfalls eine Rotationsfähigkeit hervor. Arsensäure wirkt schwach rechtsdrehend, das Drehungsvermögen wächst mit der Zeit. Die Lösung dann mit kohlen. Natron nach und nach abgesättigt, wird bis zu einem gewissen Grade immer stärker linksdrehend. Neutrales arsens. Natron bewirkt eine Rechtsdrehung die mit der Zeit nicht merklich wächst. Saures arsens. Kali (biarséniate de potasse) bewirkt Drehung nach links, die gleichfalls bis zu einer bestimmten GröÙe mit der Zeit wächst. Relativ gröÙere Mengen des Kalisalzes bewirken auch

(1) Jahresber. f. 1869, 751. — (2) Jahresber. f. 1872, 482. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 210. — (4) Jahresber. f. 1872, 771. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1047. — (6) Ann. chim. phys. [5] 2, 433.

stärkere Drehungen. Bei Anwendung von viel Arsensalz wird die Lösung schon bei ruhigem Stehen, rascher beim Kochen vollkommen fest, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren. Die so gebildete Masse ist leicht zerreiblich, sehr stark linksdrehend, leicht löslich in Wasser und sauer reagierend. Vignon hält dafür, daß Mannit schon ursprünglich drehungsfähig sei. Mit Borsäure und Wasser bildet er, ohne irgend eine chemische Action einzugehen (die eingedampfte Borsäuremannitlösung hinterläßt ein Gemenge von Mannit und Borsäure) dissymmetrische Moleküle, die dann die Rotation erkennen lassen. Arsensäure, sowie deren saure Kalisalze leiten aber auch eine chemische Action ein, in Folge deren die anfangs gleichfalls nur durch unsymmetrische Stellung der Moleküle hervorgerufenen Rotationen verändert werden. Aus einer Versuchsreihe wurde das dem Mannit selbst zukommende Drehungsvermögen mit $\alpha = +0.82550^\circ$ berechnet.

Mannitan (1) stellt Vignon dar, indem Er Mannit mit der Hälfte seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure auf 120° erhitzt, mit Baryumcarbonat absättigt, mit Alkohol extrahirt und eindampft. Die Mannitanbildung beruht, wie Versuche feststellten, einfach auf bloßer Wasserentziehung und nicht im Zerfallen einer etwa früher gebildeten Mannitsulfosäure. Die Zersetzung des *sulfomannits*. *Baryums* durch kochendes Wasser ist nie vollständig, was vielleicht auf dem Auftreten einer isomeren Verbindung beruht. Mannitan längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser erhitzt gab keine merklichen Mengen Mannit. Sein Drehungsvermögen ist $(\alpha)_j = +36.5^\circ$. *Nitromannitan* (2) wird erhalten, indem 1 Th. Mannitan in ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure (60°) und $4\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure (1.5 spec. Gewicht) eingetragen, das Gemisch unter Abkühlung stehen gelassen, dann in viel Wasser geworfen wird, worauf der Bodensatz in Aether gelöst und dieser abgedunstet wird. In Aetheralkohollösung zeigte er ein Drehungsvermögen $(\alpha)_j =$

(1) Jahresber. f. 1856, 654. — (2) Jahresber. f. 1864, 588.

5° (1). Kochende Alkalien überführen ihn in eine schwärzliche, nicht explosive Masse, Ammoniumsulfhydrat führt Mannitan über. Mannit mit seinem halben Gewicht im Oelbade 1 bis 2 Stunden auf 295° erhitzt geht unter Bildung einiger bräunlicher Flocken vollständig in Mannitan über. Wird aber durch 3 Stunden auf 280° erhitzt, so erhält man außer geringen Mengen bräunlichen Zersetzungsproduktes eine klebrige Masse, die durch Lösen in Alkohol leicht vom zersetzten Mannit getrennt werden kann. Mit Thierkohle entfärbt, eingedampft, bei 120° getrocknet und stehen gelassen, erhält man Syrup kleine Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit durch Lösen von der löslichen Mutterlauge getrennt werden. In Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation abgedampft entspricht der Körper, Manniton genannt, der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Er reducirt nicht Kupferlösung, schmeckt süß und besitzt ein Drehungsvermögen $(\alpha)_D^{25} = -25^\circ$. Auf 295° erhitzt geht er in Mannitan über. — Die syrupöse Mutterlauge, die Krystalle mehr absetzte, durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Filtriren über Thierkohle, Eindampfen, Waschen mit Aether entfärbt, endlich auf 120° erhitzt, bildet eine leicht bräunliche klebrige Masse. 6 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure oder Wasser gekocht giebt sie weder Mannit noch Mannitan, mit Schwefelsäure giebt sie eine Sulfosäure, deren Barytsalz sehr schwer löslich ist, mit Salpetersäure ein dem Nitromannitan ähnliches Salz. Auf 295° erhitzt geht sie in Mannitan über. Sie schmeckt süß, wirkt nicht reducirend, ist nicht gährungsfähig, nicht drehend und zwar ist $(\alpha)_D^{25} = 5.59^\circ$. Sie entspricht der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und ist der Aether des Mannits.

Vohl (2) fand bei Wiederholung Seiner früheren Versuche (3), daß Inosit mit concentrirter Salpetersäure behandelt zwei Nitroverbindungen liefert. Zu diesem Behufe wurde fein gepulverter wasserfreier Inosit unter beständigem Um-

rühren entweder in gut abgekühlte concentrirte Salpetersäure (1. Hydrat), oder in ein kaltes Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. concentrirte Schwefelsäure eingetragen. In letzterem Falle verwandelt sich der Inosit augenblicklich in eine sandig krystallinische Masse, die im ersteren Falle auf Zusatz von Schwefelsäure herausfällt. Die mit Wasser gewaschene Substanz in siedendem Alkohol gelöst scheidet beim Erkalten rhombische Tafeln und Säulen des *Hexanitroinosits* $C_6H_6(NO_2)_6O_6$ aus, die Mutterlauge liefert beim freiwilligen Verdunsten zuerst weisse concentrisch gruppirte Nadeln von *Trinitroinosit* $C_6H_9(NO_2)_3O_6$, dann eine gummiartige Masse, die mit Schwefelammonium Inosit regenerirte.

E. Lehmann (1) hat *Kirschen-, Pflaumen-, Aepfel- und Pfirsichkerne* auf ihren *Amygdalingehalt* untersucht, indem Er sie zerrieben mit Petroleumäther kalt entfettete und dann genau nach der Liebig-Wöhler'schen Methode vorging, die sich als die zweckmässigste erwies. Alle die genannten Kerne gaben, theilweise ältere Angaben dadurch berichtigend, krystallisirtes Amygdalin, mit all' seinen Eigenschaften, nur mit etwas höherem Schmelzpunkt (125°). Der Gehalt an Amygdalin betrug (in oben gebrauchter Reihenfolge) 0.82, 0.96, 0.6 und 2.35 Proc. — *Faulbaumrinde und Kirschlorbeerblätter* wurden je mit absolutem Alkohol heiss ausgezogen, die Abkochungen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt und wochenlang stehen gelassen, wobei Chlorophyll und Gerbstoffe niedergeschlagen wurden. Erwärmt, filtrirt und mit Aether gefällt, wurde in beiden Fällen ein amorphes Product erhalten (2), das mit Alkohol ausgekocht frei von Zucker war. Faulbaumrinde lieferte 0.7, Kirschlorbeerblätter 1.38 Proc. desselben. Die alkoholischen Auszüge destillirt gaben im Destillate freie Blausäure, die wahrscheinlich in den Pflanzentheilen präexistirt. Die amorphen Producte erscheinen frisch gefällt in mikroskopischen Körnchen, die überaus rasch zerfließen, über Schwefelsäure getrocknet hellgelb glasglänzend, bei 100°

(1) N. Rep. Pharm. 33, 449. — (2) Jahresber. f. 1852, 662.

getrocknet bräunlich. Sie sind diffusionsfähig, linksdrehend $(\alpha)_D = 23.4$, schmecken dem Salicin ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie violett, später bräunlichgelb. Mandelemulsion zersetzt sie schwieriger als krystallisirtes Amygdalin, Barytwasser liefert beim Kochen amygdalins. Baryt und Ammoniak, von letzterem aber (auf wasserfreie Substanz gerechnet) nur halb so viel wie bei dem krystallisirten Glucoside. Für das Product aus Faulbaumrinde berechnet der Verfasser die Formel $C_{30}H_{156}N_2O_{71}$, für das aus Kirschlorbeerblättern $C_{30}H_{134}N_2O_{60}$. Er sieht beide als intermediäre Producte zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure an, die sich durch einen verschiedenen Wassergehalt unterscheiden, der durch höheres Trocknen entfernt werden könne.

$C_{30}H_{156}N_2O_{71} = \left(\frac{C_{30}H_{27}NO_{11}}{C_{30}H_{26}O_{12}} \right)_2 + 25 H_2O$; $C_{30}H_{134}N_2O_{60} = \left(\frac{C_{30}H_{27}NO_{11}}{C_{30}H_{26}O_{12}} \right)_2 + 14 H_2O$. Als bei der Darstellung nicht Bleioxyd verwendet, sondern nur mit Alkohol operirt wurde, resultirte derselbe Körper, nur mit anderem Wassergehalt: $C_{30}H_{110}N_2O_{48} = \left(\frac{C_{30}H_{27}NO_{11}}{C_{30}H_{26}O_{12}} \right)_2 + 2 H_2O$. Diesen intermediären Körper, wohl $C_{40}H_{53}NO_{23}$, nennt Lehmann *Laurocerasin*. In süßen Mandeln fand Er kein Amygdalin, ihr Zucker ist krystallisirbar, wahrscheinlich Traubenzucker. Der Zucker der untersuchten Kerne krystallisirt, jener der Faulbaumrinde und Kirschlorbeerblätter nicht.

F. Tiemann und W. Haarmann (1) haben das *Coniferin* und dessen Spaltungsproducte untersucht. Die Gewinnung desselben nahmen sie in derselben Weise vor, wie Kubel (2). Zur Entfernung von Verunreinigungen empfehlen Sie außerdem das Fällen mit geringen Mengen Bleiacetat und Ammoniak, wodurch harzige und färbende Körper niedergeschlagen werden, während Coniferin in Lösung bleibt, das durch Kohlensäure entbleit wird. Die im Jahresber. f. 1866, 674 angeführten Eigenschaften dieses

(1) In der S. 519 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1866, 674.

Glucosids werden entweder bestätigt, oder weiter nicht erwähnt. Angeführt wird noch, daß die wässrige Coniferinlösung mit Schwefelsäure versetzt anfangs weiß, dann violett getrübt, bei weiterem Zusatze klar und tiefroth gefärbt wird. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es tiefblau gefärbt (Fichtenholzreaction). Mit verdünnten Säuren gekocht giebt es nur harzige Körper. Auf Grund der Spaltungserscheinungen wird die neue Formel $C_{10}H_{22}O_8 + 2 \text{ aq.}$ aufgestellt (1).

Eiweißkörper.

G. Stillingfleet Johnson (2) hat *Verbindungen* von *Eieralbumin* mit *Säuren*, u. z. mit Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure dargestellt, indem Er das Eieralbumin in einen Pergamentdialysator brachte und mit den verdünnten Lösungen der genannten Säuren, die im äußeren Gefäße sich befanden, durch 24 Stunden in Berührung ließ. Die Mehrzahl dieser Verbindungen sind gallertig. Auf die durch die Lieberkühn'sche Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ repräsentirte Eiweißmenge enthalten die Verbindungen 2 Mol. Salpetersäure, 2 Mol. Salzsäure, 1 Mol. Schwefelsäure, $\frac{2}{3}$ Mol. Orthophosphorsäure. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Metaphosphorsäure, Pikrinsäure werden diese Verbindungen gefällt, Kaliumferrocyanid, Chlorammonium, basisch-essigs. Blei, Alkohol, Carbolsäure, Quecksilberchlorid, Chlorbaryum, Silbernitrat und Tannin fallen einige, dagegen andere nicht.

A. Gautier (3) löste *Blutfibrin* in Kochsalzlösung, versetzte die Flüssigkeit zur Verhinderung der Fäulnis mit einer Spur Blausäure und unterwarf sie der Dialyse, bis das Kochsalz fast vollständig entfernt war. Die salzfreie Lösung ent-

(1) Siehe S. 519. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 784. — (3) Compt. rend. 79, 227.

wei Eiweißkörper, welche offenbar durch *Spaltung* des bei der Lösung entstanden, der eine wird coagulirt in tze, ferner gefällt durch Mineralsäuren und durch Aetzat, er zeigt die procentische Zusammensetzung des Album der zweite, welcher in der Hitze nicht coagulirt wird, ine an phosphorsaurem Kalk und Magnesia reiche Asche. er erinnert bei dieser Gelegenheit daran, daß Er mehrere rüther, als Béchamp (1), gezeigt habe, das *Eieralbumin* aus zwei durch ihr Rotationsvermögen und Coagulationperatur von einander verschiedenen Eiweißkörpern. champ (2) bemerkt dazu, daß Gautier mit Gemengen itet habe und daß seine Bestimmungen des Rotationsgens der aus dem Eieralbumin erhaltenen Eiweißkörper ichtig sind.

autier (3) hat durch verdünnte Lösungen von *Eier*n mehrere Tage lang einen Strom von Wasserstoff streissen; dieselben erwiesen sich gegen die Angaben von ieu und Urbain (4) nach dieser Behandlung in der coagulirbar. Gautier hat die Beobachtung gemacht, ñ niedriger Temperatur eingetrocknetes Eiweiß die Eigenin der Hitze zu coaguliren, verliert, diese aber wieder wenn man durch dessen Lösung Kohlensäure leitet. bain (5) wendet dagegen ein, daß Gautier nicht nachan hat, daß seine Eiweißlösungen frei von Kohlensäure und daß sie es nach der angewendeten Behandlung nicht nnten.

Béchamp (6) fand, daß *Casein* beim Erhitzen auf 140° degt, ein Theil ist in alkalischer Lauge löslich, der andere von dem letzteren löst sich etwas in Essigsäure. Comailleillon hatten angenommen, daß bei 150° Wasser fortohne daß das Casein zersetzt würde. Casein in Essiggelöst und im Vacuum abgedampft liefert eine geruchlose,

Compt. rend. 37, 1558. — (2) Compt. rend. 38, 398. — (3) Bull. n. [2] 33, 51. — (4) Jahresber. f. 1873, 339. — (5) Bull. soc. chim. 484. — (6) Compt. rend. 38, 1575.

sauer schmeckende, hornartige Masse, 100 Casein nehmen 33.1 Essigsäure auf. Auch Buttersäure verbindet sich leicht mit Casein.

J. Birot (1) hat *pathologische eiweißhaltige Flüssigkeiten* untersucht; Er theilt die darin enthaltenen Eiweißkörper, so wie Béchamp, in zwei Gruppen, in *Albumine* und *Zymase* ein. Die Albumine sind nach der Fällung durch Alkohol in Wasser unlöslich, Zymase ist nach dieser Fällung löslich. Die Coagulationstemperatur und das Rotationsvermögen der aus verschiedenen Flüssigkeiten dargestellten Eiweißkörper ist verschieden.

N. Gréhant und E. Modrzejewski (2) ließen entgastes *Blut* und *Blutserum* im Vacuum bei 45° bis 60° einige Tage stehen, es entwickelten sich erhebliche Gasmengen, deren Analyse ein Gemenge von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff ergab; *Hühnereiweiß* in derselben Weise behandelt lieferte ein Gasgemenge von derselben Zusammensetzung, nebst etwas Schwefelwasserstoff.

H. Kämmerer (3) versetzte filtrirte Lösung von *Hühnereiweiß* mit wenig *Quecksilberchlorid*, so daß keine Coagulation eintrat, erwärmte hierauf auf 30° bis 40° und fand, daß sich Quecksilberchlorür gebildet hatte. Er erklärt die Wirkung des Quecksilberchlorids im Blute nach diesem Versuche durch die zerstörende Wirkung des Chlors, welches bei der Chlorürbildung abgespalten wird. Aus dem Chlorür kann sich durch die Gegenwart von Kochsalz und activem Sauerstoff wieder Chlorid bilden.

J. Personne (4) fand, daß neben den Aetzalkalien auch Magnesia, die doppelt-kohlens. Salze des Kaliums und Natriums, bors. und phosphors. Natrium und die thierischen Flüssigkeiten mit alkalischer Reaction, wie *Blut*, *Eieralbumin*, aus dem *Chloral* Chloroform abscheiden, wenn sie mit demselben auf 40° erwärmt

(1) Compt. rend. 79, 1503. — (2) Compt. rend. 79, 234. — (3) N. Rep. Pharm. 33, 412. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 385; Compt. rend. 79, 129.

werden. Frisches Blut wird durch Chloral vollständig coagulirt, bleibt roth und verändert sich nicht weiter, Muskelsubstanz in Chlorallösung eingetaucht widersteht bei gewöhnlicher Temperatur der Fäulniss. *Eiweiß* giebt mit *Chloral* eine *Verbindung*, die nach dem folgenden Schema entstehen dürfte :



Die Verbindungen des Chlorals mit den Eiweißkörpern sollen die Ursache der lange andauernden Wirkung des Chloralhydrats sein, indem sie gewissermaßen im Organismus ein Chloroformreservoir bilden, das successive zersetzt wird, so daß auf einmal nur geringe Chloroformmengen auftreten. Das Chloral eignet sich nach *Personne* zum *Conserviren animalischer Substanzen*.

H. Byasson (1) ist bezüglich des Verhaltens des *Chlorals* zum *Eiweiß* zu anderen Resultaten gelangt, als *Personne*. Eiweißlösung und Chloralhydratlösung liefern je nach dem Concentrationsgrade entweder eine trübe Flüssigkeit, aus der sich selbst nach längerem Stehen nichts abscheidet, oder einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen zwar noch Chloral enthält, nach dem Waschen mit Alkohol aber kein Chloral mehr enthält.

Pflanzenchemie.!

A. Mayer (2) stellte Vegetationsversuche mit verschiedenen Pflanzen an, um die Frage über die *Aufnahme des Ammoniaks durch oberirdische Pflanzentheile* zu entscheiden; Er führte den Blättern theils gasförmiges, theils gelöstes kohlensaures Ammoniak zu, während die Wurzeln kein Ammoniak erhielten. Durch die Resultate Seiner Versuche gelangt Er zu den Schlussfolgerungen : 1) Die höheren Gewächse sind befähigt, ihren

(1) Compt. rend. 78, 649. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 778; Landw. Vers.-Stationen von Nobbe 17, 329.

grünen Organen dargebotenes gasförmiges oder in Wasser gelöstes kohlenst. Ammoniak in sich aufzunehmen. 2) Diese Ammoniakaufnahme ist keine rein mechanische, sondern hat unter günstigen Umständen eine physiologische Verarbeitung zur Folge, sie ist eine Form der Stickstoffassimilation. 3) Die Ernährung einer Pflanze durch so aufgenommenes Ammoniak kann beim Fehlen von sonstiger Stickstoffnahrung dieselbe zu einer üppigeren Vegetation, zu einer Mehrproduction von organischer Substanz veranlassen. 4) Die grünen Gewächse sind an allen ihren Organen in sehr verschiedenem Grade für kohlenst. Ammoniak empfindlich, so daß bei allzustarker Einwirkung ein Absterben der betreffenden Pflanzentheile eintritt. Für sehr empfindliche Pflanzen ist deshalb der Nachweis der Assimilation von Ammoniak außerordentlich erschwert oder unmöglich gemacht. Die Aufnahme von Ammoniak aus der atmosphärischen Luft durch die Blätter ist zwar theoretisch möglich, aber bei der Spärlichkeit, mit welcher die atmosphärischen Quellen fließen, hat dieser Vorgang keine erhebliche praktische Bedeutung. Die *Papilionaceen* zeigen hinsichtlich dieses Vorganges bis jetzt keine hervorstechenden Besonderheiten; denn daß sie gegen größere Concentrationen von Ammoniak besonders empfindlich sind, steht zu der praktischen Erfahrung in keinerlei greifbarer Beziehung.

Th. Schloesing (1) hat Versuche über die *Aufnahme des Ammoniaks der Luft durch die Blätter der Pflanzen* angestellt. Er zog zwei Tabakpflanzen unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem einzigen Unterschiede, daß die eine ihre Blätter in einer kohlenst. Ammoniak enthaltenden, die andere in einer ammoniakfreien Atmosphäre entwickelte. Der Versuch dauerte etwa anderthalb Monate, nach Beendigung desselben wurden Blätter, Knospen, Stengel und Wurzeln separat gesammelt, getrocknet, gewogen und untersucht. Die in der am-

(1) Dingl. pol. J. **314**, 404; Compt. rend. **33**, 1700; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 45.

moniakhaltigen Atmosphäre gezogene Pflanze enthielt 2.22 Proc., die in der ammoniakfreien Atmosphäre gezogene nur 1.77 Proc. Stickstoff; von dem den Blättern zugeführten Ammoniak waren drei Viertel assimiliert worden. Auf den Nicotingehalt war die Ammoniakzufuhr ohne Einfluß.

P. P. Deherain (1) zeigt durch Versuche, daß organische Substanzen, wie z. B. Zucker, Humussubstanzen u. s. w., welche in Zersetzung begriffen sind, Stickstoff aufnehmen, indem sie durch den bei der Zersetzung sich bildenden Wasserstoff Veranlassung zum Entstehen von Ammoniak geben; die Gegenwart von Sauerstoff hindert diesen Proceß wesentlich, indem derselbe den nascirenden Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Deherain schließt aus Seinen Versuchen, daß der Boden in seinen unteren Schichten den Stickstoff der Atmosphäre aufnimmt und sich damit anreichert. — R. Warrington (2) bemerkt dazu, daß Deherain bei keinem seiner Versuche das Ammoniak, welches sich gebildet haben soll, nachgewiesen und daß Er übersehen hat, daß dem Boden auch durch den Regen Ammoniak zugeführt wird.

F. H. Storer (3) hat Untersuchungen über den *Werth des Stickstoffs* im Boden bei der Ernährung der Pflanzen angestellt.

G. Villes (4) führte verschiedene *Vegetationsversuche* aus, bei welchen Er den Boden mit phosphors., phosphorigs. und unterphosphorigs. Salzen, mit salpeters. und salpetrigs. Salzen, mit Ammoniak, Aethylamin, Methylamin, Harnstoff, Aethylharnstoff, Tetramethylammoniumchlorid, Oxamid, Dimethyloxamid, Diäthyloxamid, cyans. Kalium und oxalsaurem Ammoniak düngte. Die Resultate der erzielten Ernten waren nicht allein von der Menge des zur Düngung angewendeten Phosphors und Stickstoffs, sondern auch sehr wesentlich von der Verbindung abhängig, in welcher die düngenden Elemente geboten worden waren.

(1) Chem. News 39, 271. — (2) Chem. News 39, 18. — (3) Bull. of the Bussey institution 3, 252. — (4) Chem. News 39, 278, 287.

P. P. Dehérain und H. Moissan (1) bestätigen die von anderen Forschern gemachte Beobachtung, daß *grüne Blätter im Dunkeln Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben* und daß die Kohlensäureabgabe mit der Zunahme der Temperatur wächst, Sie vergleichen die von den Blättern im Dunkeln gebildete Kohlensäure mit der von kaltblütigen Thieren durch die *Athmung* ausgeschiedenen, Sie zeigen, daß besonders das bei niedriger Temperatur ausgeschiedene Kohlensäurevolum geringer ist als das des aufgenommenen Sauerstoffs, woraus Sie schließen, daß ein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs zur Bildung von Oxalsäure und anderen Pflanzensäuren verwendet wird, endlich zeigen Sie, daß die Blätter noch Kohlensäure zu entwickeln fortfahren, auch wenn die sie umgebende Atmosphäre keinen Sauerstoff mehr enthält.

J. Böhm (2) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Respiration der Landpflanzen* (3) ausführlich mitgetheilt.

J. Macagno (4) hat Untersuchungen über den *Einfluß des Lichts auf die Vegetation* ausgeführt.

Ganeau (5) hat vorwiegend mikroskopische Untersuchungen über das *Pflanzen-Protoplasma* ausgeführt.

E. Prillieux (6) hat mikroskopische Untersuchungen über die *Bildung von Gummi* angestellt. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, welche die Entstehung des Gummi's durch Umwandlung der Gefäßwände erklären, fand Er, daß das Gummi in den Gefäßen in Form feiner Tröpfchen entsteht, die sich allmählich vereinigen.

Böttger (7) fand, daß mäßig concentrirte Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron in noch höherem Grade als die früher empfohlene Ammoniakflüssigkeit, die Keimkraft, besonders der Kaffeebohnen, erhöhen; diese letzteren zeigen, wenn sie mit

(1) Compt. rend. 78, 1112. — (2) Chem. Centr. 1874, 492, 503, 521, 537. — (3) Jahresber. f. 1873, 841. — (4) Gazz. chim. ital. 1874, 196. — (5) Compt. rend. 79, 509. — (6) Compt. rend. 79, 135. — (7) Dingl. pol. J. 212, 444.

verdünnter Aetzkalkilösung übergossen werden, schon nach 3 Stunden 1 bis 2 mm lange schweeeweisse Wurzelkeime.

G. Bunge (1) macht darauf aufmerksam, daß es unstatthaft ist, die *Natronbestimmung in Pflanzenaschen* nur in dem in Wasser löslichen Theile vorzunehmen, da das Natron mit den phosphors. alkalischen Erden im Wasser unlösliche Doppelsalze bildet. Er fand in dem unlöslichen Theile der Asche von *Samen der Gartenbohne* beträchtliche Mengen von Natron, während die wässerige Lösung der Asche fast kein Natron enthielt. Peligot (2) hatte in der Asche von der ganzen Pflanze kein Natron gefunden. In der *Asche* von *Klee*, *Wiesenheu*, von *Erdbeeren*, *Äpfeln* und *Runkelrüben* fand Bunge Natron, wenngleich in nicht erheblicher Menge. Die Ansicht Peligot's, daß es natronfreie Pflanzen giebt und daß das Natron für den Lebensproceß vieler Pflanzen entbehrlich ist, hält Er durch dessen Analysen für nicht erwiesen.

F. H. Storer (3) theilt die Resultate mehrerer Analysen von *Holzaschen* mit, sowie auch eine Zusammenstellung von älteren Analysen verschiedener *Pflanzenaschen*.

F. M. Rimmington (4) beobachtete, daß der einem Infusum von Quassiaholz zugesetzte *Alkohol* nach längerer Zeit in *Essigäther* verwandelt worden war; diese Umwandlung führt Er auf die Gegenwart von niederen pflanzlichen Organismen zurück, welche Er in dem Bodensatze mit dem Mikroskope auffand.

A. Vogel und L. Raab (5) haben durch Ihre Untersuchungen über die *Wirkung des Camphers* auf das *Pflanzenleben* dargethan, daß bei manchen Pflanzen der Campher eine ihre Vegetation fördernde Wirkung ausübt, während er bei anderen Pflanzen entweder keine oder eine schädliche Wirkung zeigt. Der Keimvorgang der Samen wird durch Campher beschleunigt

(1) Ann. Chem. Pharm. 1873, 16. — (2) Jahresber. f. 1867, 768 und f. 1873, 840. — (3) Bull. of the Bussey institution 3, 191. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 201. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 4, 1014; Chem. Centr. 1873, 712; N. Rep. Pharm. 22, 545.

und die bereits theilweise erloschene Keimkraft wieder erweckt. Aehnlich dem Campher verhält sich terpentinöhlhaltiges Wasser.

M. Mercadante (1) hat wässerige Auszüge von Dünger und von Humus mit *Gerbsäure* versetzt und einen Niederschlag von organischer Substanz erhalten, der auch den größten Theil der für die Pflanzen wichtigen Mineralsubstanzen einschließt. Er findet hierin eine Erklärung des schädlichen Einflusses, welchen gerbsäurehaltige Materialien auf viele Pflanzen ausüben.

O. Kohlrausch (2) theilt Erfahrungen über den Einfluß des *rhodanhaltigen schwefels. Ammoniaks* auf das Pflanzenwachstum mit. Er düngte mit einem aus unbrauchbar gewordener Laming'scher Masse dargestellten schwefels. Ammoniak, welches 2.52 Proc. Rhodanammonium enthielt, ein Rübenfeld, ferner Gartenerde, in welche Gerste und Sommerweizen gesäet wurden. In allen Fällen war ein verspätetes Aufgehen der Samen und eine sehr kümmerliche Entwicklung der Pflanzen wahrzunehmen, am empfindlichsten zeigte sich der Weizen. Aehnliche Erfahrungen haben auch C. Schumann (3) und P. Wagner (4) gemacht.

Th. Lettenmayer und C. Liebermann (5) haben eine schwarze glasglänzende spröde Masse untersucht, welche sich an einem faulenden Buchenholzstocke befand; sie erwies sich als Gemenge von Salzen der *Huminsäure*.

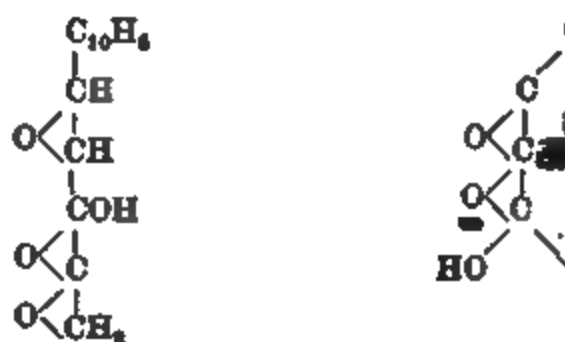
E. Filhol (6) erhielt durch Zerlegen von *Chlorophyll*-lösungen mit verdünnter Salzsäure eine dunkle unlösliche Substanz; dieselbe erscheint aus den Monocotyledonen dargestellt in mikroskopisch kleinen Büscheln krystallisirt, aus den Dicotyledonen amorph. Diese Substanz löst sich leicht in heißem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1463; Gazz. chim. ital. 1874, 484. —

(2) Dingl. pol. J. 212, 425. — (3) Landwirthschaftl. Versuchstationen 1872, 280. — (4) Zeitschr. für d. landwirthschaftl. Vereine d. Großherzogth. Hessen 1873. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 408. — (6) Compt. rend. 72, 612; vgl. Jahresber. f. 1868, 789.

Eisessig; die Lösungen mit den verschied
bereitet besitzen verschiedene Färbungen
dem Chlorophyll ähnliches Absorptionsspectu
am Lichte entfärben sie sich allmählich. C
sowie concentrirte Schwefelsäure lösen die
zu grünen Flüssigkeiten, welche nicht flu
Absorptionsspectra zeigen, als die früher a

St. Cannizzaro und Amato
Einwirkung von Jodwasserstoff auf *Santon*
wasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H$
leichter als Wasser ist, zwischen 235°
ein Jodid von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}$
dieser Reaction glauben Cannizzaro un
Constitution der Santonsäure durch eine
Formeln auszudrücken sei:



Durch mehrtägiges Kochen der Santonsäure
und rothem Phosphor entsteht ferner eine
sirende Substanz, welche bei 160.5° (bei
10 mm Quecksilber) schmilzt und bei 234°
Diese Substanz hat aller Wahrscheinlichk
des Santonins, Cannizzaro und Amato
santonin.

F. Sestini (2) erhielt durch Einwirku
auf *Santonsäure* ein *Acetylderivat* von d
 $C_{15}H_{15}(C_2H_3O)O_4$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1103; Gazz. c

— (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1461.

Zd. H. Skraup (1) erhielt bei der Analyse der *Chrysophansäure*, die Er aus *Rhabarber* dargestellt hatte, Zahlen, welche der Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ entsprechen, den Schmelzpunkt der Säure fand Er bei zwei Bestimmungen 162° bis 164° und 165° bis 172° . Die Lösung der Chrysophansäure in Ammoniak wird allmählich violett, dann blau, auf Zusatz von Säuren fällt ein blauer Körper, der sich in Alkalien mit blauer Farbe wieder löst. Essigsäureanhydrid wirkt auf Chrysophansäure ein, es entsteht ein Acetylproduct von der Zusammensetzung $C_{32}H_{20}(C_2H_3O)_2O_{10}$. Brom erzeugt aus der Chrysophansäure zwei gebromte Producte, deren Trennung sehr schwierig ist, das eine gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{32}H_{14}Br_8O_{10}$ hinweisen. Durch Behandeln der alkalischen Chrysophansäurelösung mit Zinkstaub, mit Natriumamalgam, sowie durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chrysophansäure bei 170° konnten keine Reductionsproducte von für die Untersuchung geeigneter Beschaffenheit erhalten werden. Durch Chromsäure wird die Chrysophansäure selbst bei lange andauerndem Kochen nicht verändert. — Bei der Untersuchung des *Emodins* fand Skraup, daß demselben die Formel $C_{32}H_{24}O_{11}$ entspricht, sie weist auf die Verwandtschaft des Emodins mit der Chrysophansäure hin. Warren de la Rue und Müller (2) hatten dem Emodin die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$ gegeben. Ein durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 170° erhaltenes *Acetylproduct*, sowie die kirschroth gefärbten *Kalk-* und *Barytverbindungen* des Emodins wurden nicht näher untersucht.

E. v. Sommaruga (3) erhielt aus dem *Aloïn* der *Soccotrinaloë* durch Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und *Aloëtinsäure*. Die Soccotrinaloë giebt mit Salpetersäure behandelt neben Aloëtinsäure und Oxalsäure *Chrysamminsäure*, welche in goldglänzenden Nadeln erhalten wurde. Das *Soccotraloïn* entspricht der Formel $C_{15}H_{16}O_7$, während dem *Barbadaloïn* nach Sten-

(1) Wien. Acad. Ber. 70, 235. — (2) Jahresber. f. 1857, 517. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 23; Wien. acad. Anzeiger 1874, 116.

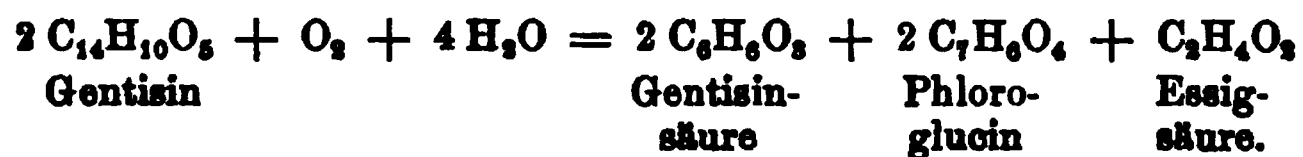
house (1) die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ und dem *Nataloïn* nach Tilden (2) $C_{16}H_{18}O_7$ zukommt.

F. A. Flückiger und E. Buri (3) haben das in den Blüthen des *Kosobaumes* (*Hageria abyssinica* Lamarck) enthaltene *Kosin* näher untersucht. Dasselbe ist schwefelgelb, in rhombischen Formen krystallisirt, löst sich bei 15° in concentrirter Schwefelsäure, krystallisirt beim Abkühlen unverändert aus, es verliert beim Erwärmen auf 142° kein Wasser, schmilzt bei dieser Temperatur, bei weiterem Erhitzen macht sich Geruch nach Buttersäure bemerkbar und es entsteht ein brauner Theer. Im Wasser ist das Kosin fast unlöslich, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Weingeist ist es leicht löslich, auch wässrige Lösungen von Alkalien und kohlens. Alkalien nehmen das Kosin auf, Säuren fällen es aus den alkalischen Lösungen. Die Lösung des Kosins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen roth und riecht nach Buttersäure, Eisenchlorid färbt eine weingeistige Kosinlösung nach kurzer Zeit bleibend roth, verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Kosin nicht ein, schmelzendes Kali erzeugt Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und eine braune schmierige Masse. Die Elementaranalyse des Kosins gab Zahlen, welche der Formel $C_{31}H_{33}O_{10}$ entsprechen. Durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Kosin entsteht *Isobuttersäure* und ein rother amorpher Körper, dem je nach seiner Darstellung mit kalter oder warmer Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_{22}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$ zukommt. Durch Natriumamalgam entsteht aus Kosin ein flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_{22}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz von der Farbe des Goldschwefels, deren Zusammensetzung der Formel $C_5H_5O_2$ entspricht. Essigsäureanhydrid erzeugt aus dem Kosin *Acetylkosin* von der Zusammensetzung $C_{31}H_{33}(C_2H_3O)_6O_{10}$. Das von Bedall (4) dargestellte *Koussin* ist ein Gemenge, in welchem sich wechselnde

(1) Jahresber. f. 1850, 546. — (2) Jahresber. f. 1871, 811. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 193. — (4) Jahresber. f. 1859, 585 und f. 1862, 513.

Mengen von reinem Kositin finden. Flückiger und Buri halten das Kositin für eine ätherartige Verbindung der Isobutylsäure.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (1) erhielten bei der Zersetzung des *Gentisins* durch schmelzendes Aetzkali *Essigsäure*, *Phloroglucin* und eine Verbindung, welche nach der Formel $C_7H_6O_4$ zusammengesetzt ist, die *Gentisinsäure*, die weder mit Protocatechusäure, noch Dioxybenzoësäure, noch Oxysalicylsäure, noch Hypogallussäure identisch ist. Die *Gentisinsäure* zerlegt sich, wenn sie über ihren Schmelzpunkt (197°) erhitzt wird, in Kohlensäure und *Pyrogentisinsäure* von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2$; sie stimmt mit keiner der bekannten Verbindungen von derselben Zusammensetzung (Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon) in ihren Eigenschaften überein. Die Zerlegung des *Gentisins* durch Aetzkali drücken Hlasiwetz und Habermann durch folgende Gleichung aus :



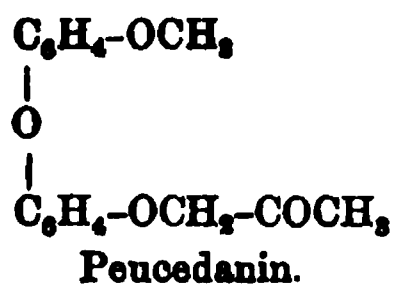
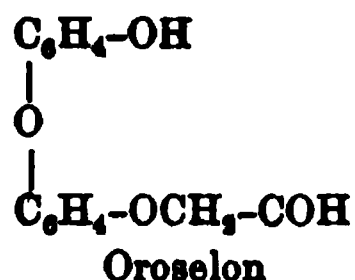
Die Verbindungen des *Gentisins* mit Metallen fanden Hlasiwetz und Habermann anders zusammengesetzt, als Baumert (2). Dem *Gentisinkalium* und *Gentisinnatrium* kommen die Formeln $C_{14}H_9KO_5$ und $C_{14}H_9NaO_5$ zu. Acetylchlorid erzeugt aus *Gentisin* *Acetylgentisin* $C_{14}H_8O_5(C_2H_3O)_2$.

H. Hlasiwetz und H. Weidel (3) haben das *Peucedanin* und *Oroselon* näher untersucht. Durch Zerlegen einer alkoholischen *Peucedanin*-Lösung mit heißer wässriger Salzsäure, sowie durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über *Peucedanin* erhielten Sie *Oroselon*, bei der letzteren Reaction nebenbei auch ein farbloses, mit grünesäumter Flamme brennbares Gas, welches wahrscheinlich Chlormethyl ist. Das nach beiden Methoden dargestellte *Oroselon* zeigte die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$. Angelicasäure trat weder bei der Zerlegung mit Salz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 652; Wien. Acad. Ber. 70, 211. —

(2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 809. — (3) Ann. Chem. 174, 67; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 651; N. Rep. Pharm. 33, 780.

säure noch bei der Behandlung des Oroselons mit weingeistiger Kalilauge auf; Wagner (1) giebt dieselbe als Zerlegungsproduct des Oroselons durch Kali an. — Durch Schmelzen mit Kali wird das Oroselon unter Bildung von *Resorcin* und Essigsäure zerlegt. Das *Peucedanin* lieferte beim Schmelzen mit Kali nur wenig Resorcin. Mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt liefert das Oroselon ein Acetylderivat von der Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. Durch die Einwirkung von Valerylchlorid auf Oroselon entsteht *Monovalerylroselon* $C_{14}H_{11}(C_5H_9O)O_4$, welches in seiner Eigenschaft mit dem *Athamantin* nicht übereinstimmt. Durch Zerlegung mit Salzsäuregas liefert das Valerylroselon neben Oroselon Valerylchlorid. Das Verhältniß des *Peucedanins* und Oroselons erklären sich Hlasiwetz und Weidel durch folgende Formeln :



Das *Peucedanin* wäre demnach gewissermaßen das dem aldehydartigen Oroselon entsprechende Keton.

E. v. Gorup-Besanez (2) erhielt, in der Absicht, aus der *Meisterwurzel* *Peucedanin* darzustellen, einen neuen Körper, den Er *Ostruthin* nennt. Die Darstellung geschah auf folgende Weise : Die zerkleinerten Wurzeln wurden mit heißem Weingeist ausgezogen, das Filtrat vom Weingeiste durch Destillation befreit, der klebrige Rückstand mit Aether, dem etwas Ligroïn zugesetzt war, extrahirt, die ätherische Flüssigkeit mit so viel Ligroïn versetzt, daß starke Trübung eintrat und nach Ausscheidung einer harzigen Masse filtrirt; das Filtrat hinterließ beim Verdampfen des Aethers gelb gefärbte rhombische Krystalle, welche durch Absaugen, Lösen in Kali, Fällen durch Kohlensäure, neuerliches Lösen in Alkohol und Fällen durch

(1) Jahresber. f. 1860, 549. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 564; N. Rep. Pharm. 22, 525.

Wasser als feine seideglänzende farblose Nadeln erhalten wurden; die Analyse ergab die empirische Formel $C_{14}H_{17}O_2$. Das Ostruthin schmilzt bei 115° , erstarrt bei 91° zu einer zuerst wachsartigen, dann strahlig-krystallinischen Masse; es ist in Alkohol leicht löslich, die Lösungen fluoresciren schön himmelblau, in Wasser ist es unlöslich, Alkalien und Ammoniak lösen es zu fluorescirenden Flüssigkeiten. Concentrirte Schwefelsäure löst es, Wasser scheidet es aus dieser Lösung wahrscheinlich unverändert aus, kalte Salpetersäure löst ohne bemerkbare Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich Untersalpetersäure; durch Verdünnen der salpeters. Lösung mit Wasser fällt ein citrongelber Körper heraus, wahrscheinlich eine Nitroverbindung. Durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilauge wird das Ostruthin zersetzt, die Lösung färbt sich braun, verdünnte Schwefelsäure fällt daraus ein amorphes Harz, Angelicasäure wird dabei nicht gebildet. Das *Ostruthin* ist mit dem *Imperatorin* nicht identisch (1), beide Körper sind Bestandtheile der Meisterwurzel, welche verschiedenen Entwicklungsphasen der Pflanze angehören. Der Angabe v. Gorup-Besanez's, die Identität von *Imperatorin* und *Peucedanin* sei nicht vollständig erwiesen, tritt R. Wagner (2) entgegen, indem Er auf eine von Ihm (3) diesbezüglich ausgeführte Arbeit verweist.

Pavesi und Rotondi (4) haben einen von B. Pavia bei der Darstellung von Buxin aus *Buxus sempervirens* als Nebenproduct erhaltenen Körper, das *Parabuxin* untersucht. Das *Parabuxinsulfat* $C_{26}H_{48}N_2O \cdot SH_2O_4$ ist in Weingeist unlöslich, aus der heißen wässerigen Lösung krystallisirt es in Warzen. Das Chlorhydrat, das entsprechende Chlorplatinat und die freie Base sind auch analysirt worden.

Griessmayer (5) destillirte wässeriges *Hopfenextract* mit Kali oder gebrannter Magnesia, neutralisirte das nach Ammoniak und *Trimethylamin* riechende Destillat mit Salzsäure, ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 809. — (2) Daselbst 694. — (3) Jahresber. f. 1854, 688. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 590; Gazz. chim. ital. 1874, 198. — (5) Dingl. pol. J. 222, 67; Monit. scientif. [3] 4, 721.

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff
<i>Lycopodium complanatum</i>	45.78	6.25
" "	45.62	6.26
<i>Equisetum hyemale</i>	41.94	5.89
" "	41.96	6.01
<i>Aspidium marginale</i>	44.77	5.99
" "	44.70	6.05
<i>Cyathea canaliculata</i>	45.89	6.11
" "	45.88	6.21
" "	48.72	4.89
" "	48.61	4.95

M. Hodges (1) hat die *Jute capsularis* und *C. olitorius* stamm. Anilin färbt die Faser goldgelb. 1

Wachs und in Aether lösliches
Gerbstoffe und in Alkohol lös.
Zucker, Pectin u. s. w. . . .
Lösliche stickstoffhaltige Subst.
Unlösliche stickstoffhaltige Subst.
Mineralische Stoffe
Zellsubstanz

F. Sestini (2) hat die als 1 pflanze *Posidonia oceanica* unter: trockenen Pflanze :

Wasser
Fei
Proteinsubstanzen
Kohlehydrate
Mineralsubstanz

Die Asche enthält :

Kali
Natron
Kalk
Magnesia

(1) Inst. 1874, 352. — (2) Gazz. chim

Eisenoxyd mit Spuren von Thonerde	7.621 Pro
Schwefelsäure	8.058 „
Phosphorsäure	2.544 „
Kieselsäure und in Salzsäure Unlös.	20.864 „
Chlor, Jod u. andere nicht bestimmte Substanzen	1.889 „

v. Gorup-Besanez (1) fand in dem frische *Wickenkeime*, wenn sich dieselben bei Ausschluss Sonnenlichtes gebildet hatten, stets *Leucin* und *A* den *Wickensamen* konnte Er nur *Leucin* nachweisen. *Wickensamen* hat v. Gorup-Besanez (2) ferner abgeschieden, welches Stärke in Zucker überführt und Körper in Peptone verwandelt. Er stellt dieses Ferment dem Er die mit Alkohol erschöpften *Wickensamen* extrahirt, die Glycerinlösung durch ein Gemisch und Aether fällt und den Niederschlag durch wieder in Glycerin und Fällern durch Alkohol und Aether r Ferment ist stickstoff- und schwefelhaltig, löst sich in Glycerin, als Wasser und hinterlässt beim Verbrennen viel Asche.

J. Müller (3) hat bei der Untersuchung von *Wicken* sorten dieselben mit kohlensaurem Kalk und mit *verfälscht* gefunden.

L. Howie (4) giebt ein Verfahren an, um in *Wicken* und im *Senf Curcuma* zu entdecken. Die gepulverten *stanzen* werden auf weißes Papier gebracht und mit Tropfen Chloroform übergossen; nach dem Verdampfen des Chloroforms sieht man um das Pulver herum einen Fleck von verschiedener Intensität; bringt man einen Tropfen concentrirte Boraxlösung und eine Salzsäure, so tritt bei Anwesenheit von Curcuma binnen Sekunden eine entschiedene Röthung ein, durch Kalilauge wird eine schwarze oder grünlichschwarze Färbung hervorgebracht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 146, 569. — (2) *Dam*
(3) Arch. Pharm. [3] 5, 517. — (4) Arch. Pharm. [3] 5, 251.

erzeugt. — Verschiedene Rhabarbersorten geben mit Chloroform auf weißem Papier behandelt verschiedene Färbungen, welche Howie zur Unterscheidung der Sorten benutzt.

A. Wynter Blyth (1) hat in verschiedenen Sorten von *Pfeffer* den Gehalt an Asche, hygroskopischer Feuchtigkeit, alkoholischem Extract, wässerigem Extract und Stickstoff bestimmt.

P. Trojanowsky (2) hat mehrere Sorten von *Zimmt*- und *Cassiarinde* untersucht. Er fand in 100 Theilen des lufttrockenen Pulvers :

	Cinn. ceylan.	Cinn. chinens.	Cinn. chin.	Cassia lignea	Cassia lignea
Aetherisches Oel	3.77	1.89	1.98	4.45	1.17
In Aether lösliches Harz	1.44	0.26	1.25	1.80	0.76
In Aether unlös. Harz	7.40	8.19	12.74	16.49	5.86
Gerbsäure	2.06	2.08	0.82	2.08	3.12
Amylum	2.82	4.48	—	5.70	—
Schleim	3.70	8.56	4.81	5.12	2.78
Asche	4.96	1.00	2.30	3.97	2.06.

J. R. M. Irby und J. A. Cabell (3) fanden in 6 Sorten von *Virginiatabak* :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Gesammtasche	8.948	9.292	12.840	14.839	18.391	11.062	Proc.
Gesammtstickstoff	3.188	2.633	3.725	5.762	5.888	5.258	„
Nicotin	3.325	3.586	5.276	7.086	6.202	8.862	„

Die Zusammensetzung der Asche variirt sehr bedeutend selbst bei Tabak aus einer und derselben Gegend; Irby und Cabell haben dies nachgewiesen, indem Sie einzelne Blätter aus denselben Bündeln untersuchten.

O. Krause (4) hat den *Tabakrauch* auf *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure* geprüft; Er fand in dem durch Ansaugen mit einem Aspirator oder mit dem Munde erhaltenen Rauche verschiedener Cigarrensorten 9.4 bis 16 Vol.-Proc. *Kohlensäure*

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 342; Chem. News 30, 170. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 418. — (3) Chem. News 30, 117. — (4) Dingl. pol. J. 313, 495.

und 8·7 bis 13·8 Vol.-Proc. Kohlenoxyd. Der Rauch einer locker gestopften Pfeife enthielt 14·7 Vol.-Proc. Kohlensäure und 5·2 Proc. Kohlenoxyd, der einer fest gestopften Pfeife 9·2 Proc. Kohlensäure und 9·2 Proc. Kohlenoxyd.

G. W. Wigner (1) hat in 61 *Thee*-Sorten den Gehalt an Asche, im Wasser löslichen, in Säure löslichen Aschenbestandtheilen, Kieselsäure und Alkali (als Kali berechnet), sowie an wässerigem Extract bestimmt :

	Ge- samt- asche	In Wasser lösl. Asche	In Salz- säure lösl. Asche	Kiesel- säure	Alkalien als Kali berechnet
Mittelwerthe von 24 Sorten ¹⁾	5·66	3·01	2·21	0·44	1·62 Proc.
Mittelwerthe von 12 Sorten ²⁾	5·77	2·99	2·22	0·56	1·67 „
Mittelwerthe von 4 Sorten ³⁾	5·57	2·92	2·10	0·55	1·59 „

¹⁾ Aus Originalkisten entnommen. — ²⁾ Von Kleinhandlern. — ³⁾ Besonders feine Sorten.

	Wässeriges Extract bei 105° getrocknet	Asche des Extractes
Mittelwerthe von 25 Sorten	31·85	4·16 Proc.

Hodges (2) untersuchte zwei *Theesorten* von *Cachar*, die eine von *Thea viridis* 1), die andere von einer Bastardpflanze stammend 2). 100 Theile der Theesorten enthielten :

	1)	2)
Feuchtigkeit	16·06	16·20
Organische Substanz	78·81	78·98
Mineralische Stoffe	5·13	4·82
Stickstoff (im getrockneten Thee)	4·74	2·81.
100 Theile Asche enthielten :	1)	2)
Kali	35·200	37·010
Natron	4·828	14·435
Chlor	3·513	2·620
Schwefelsäure	5·040	6·322
Phosphorsäure	18·030	9·180
Eisenoxyd	2·493	2·463
Manganoxydul	1·024	0·800
Kalk	8·986	5·533
Magnesia	4·396	5·910
Sand und Kieselsäure	0·500	1·800
Kohle	2·900	1·880
Kohlensäure	13·590	12·600.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 909. — (2) Chem. News 30, 114.

Auch die obersten und die unteren
welchem der Thee gewachsen war, h

A. Wynter Blyth (1) fand in
Thee :

Extract
Lösliche Asche . .
Unlösliche Asche .
Tannin
Gesammtammoniak .

H. Weppen (2) erhielt aus ei
Thee, welche kein Coffein enthielt,
wahrscheinlich aus Storax, der dem
zugesetzt worden war.

S. Dana Hayes (3) fand in vie
im Branntwein Opium oder Morphin

J. E. de Vrij (4) hat Seine (5)
Alkaloidgehalt verschiedener Sorten
camund fortgesetzt :

100 Thl. bei 100° getrocknete Rinde entl

		Gesamt- alkaloide	In Aeth lös. Alkal
C. succirubra	1.	10.86	3.706
	2.	10.40	7.654
	3.	9.154	5.707
	4.	10.67	3.143
	5.	8.696	3.807
	6.	8.176	2.978
	7.	10.87	4.198
C. Pahudiana	8.	2.51	1.086
	9.	2.028	1.324
	10.	4.80	3.861
	11.	10.86	4.226
C. officinalis	12.	6.944	3.244
	13.	6.784	3.670
	14.	4.288	3.080
	15.	3.72	3.771

J. E. Howard (6) untersuchte

(1) Chem. News 30, 212. — (2) Arch.
News 30, 154. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 787. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 5, 1.

pflanze von *Cinchona calisaya* und *Cinchona succirubra*. Er fand :

Schwefels. Chinin	0·170
Schwefels. Cinchonin	0·170
Cinchonin	0·170
Chinamin	0·100
Amorphe Alkaloïde	0·700.

C. B. Shuttleworth (1) giebt unter Bezugnahme auf die vorliegenden Untersuchungen über die Bestandtheile der *Coca*-blätter (2) Vorschriften zur Bereitung von Infusum Cocae, Ext. Cocae aquosum, Ext. Cocae alcoholicum; Ext. Cocae fluidum, Tinct. Cocae.

E. Lehmann (3) hat Untersuchungen über den Gehalt verschiedener Pflanzentheile an *Amygdalin* ausgeführt. Er fand in den *Kirschenkernen* 0·82 Proc., in den *Pflaumenkernen* 0·96 Proc., in den *Aepfelkernen* 0·6 Proc. und in den *Pfirsichkernen* 2·35 Proc. krystallisirten *Amygdalins*, welchem alle Eigenschaften des aus den bitteren Mandeln dargestellten Glycosids zukommen. Die *Faulbaumrinde* lieferte 0·7 Proc. und frische *Kirschlorbeerblätter* gaben 1·38 Proc. von *amorphem Amygdalin*. Lehmann hält das amorphe *Amygdalin* für eine Verbindung von *Amygdalin* mit *Amygdalinsäure* und schlägt für dasselbe den Namen *Laurocerasin* vor.

Nach den Untersuchungen von Attfield (4) enthalten die *Blumenblätter* von *Papaver Rhoeas* kein Morphin.

In den officinellen *Mohnfrüchten* fand G. Krause (5) 0·0021 Proc. *Morphin*, 0·0009 Proc. *Narcotin* und wenig *Meconsäure*. Die untersuchten Früchte waren unreif; in den reifen Früchten fand Wittstein kein Morphin.

P. Cazeneneuve (6) fand in der ächten *Angusturarinde* bei der mikroskopischen Untersuchung zahlreiche mit oxals. Kalk erfüllte Zellen, und Zellen mit körnigem Inhalt, den Er für

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 483. — (2) Jahresber. f. 1860, 365; f. 1861, 778; f. 1862, 376; f. 1863, 447; f. 1865, 451. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 33, 65. — (4) Arch. Pharm. [3] 4, 433. — (5) Arch. Pharm. [3] 5, 507. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 5, 7.

Cusparin hält; dieser wird durch verdünnte Salpetersäure roth gefärbt; die *unächte Angusturarinde* enthält keinen oxals. Kalk, durch Salpetersäure wird sie an allen Stellen roth gefärbt; die Korkschichte der ächten Rinde wird durch Salpetersäure nicht sichtbar verändert, die der unächten Rinde wird roth.

Rabuteau (1) erhielt durch Destillation der Blätter von *Jaborandi* mit Wasser ein Destillat, welches den Geruch der Droge sehr entschieden besaß; in dem wässerigen Auszuge befindet sich eine in Alkohol lösliche, bitter schmeckende Substanz. Weder in dem Destillate, noch in dem Extracte konnte Rabuteau ein Alkaloid nachweisen, Er fand durch Versuche die schweißstreibenden und Speichel absondernden Wirkungen des Jaborandi bestätigt. — W. Martindale (2) hat erfolgreiche Versuche über die Wirkungen des *Jaborandi* angestellt; Er ist der Ansicht, daß die Droge nicht identisch ist mit der Rutacee *Philocarpus pinnatifolius*, wie Gubler und Baillon annehmen, da Versuche mit den Blättern der letzteren nicht die physiologischen Wirkungen von Jaborandi zeigten.

Ch. L. Mitchell (3) fand in der Wurzel von *Veratrum viride* Jervin.

E. Nölting und A. Kopp (4) haben in dem alkoholischen Auszug der *Kawawurzel* (5) neben dem *Kawaïn*, welches auch kein Glycosid ist, einen ebenfalls neutralen und stickstofffreien Körper in Form prismatischer Nadeln erhalten, welcher wie das *Kawaïn* bei der Oxydation Benzoësäure liefert. Bei der vielfachen Uebereinstimmung der Eigenschaften des *Kawaïns* mit denjenigen des Cubebins sind jedoch die Nitrirungsproducte verschieden. — Cuzent (6) bemerkt, daß Er (5) zuerst einen krystallinischen Bestandtheil der Wurzel aufgefunden habe.

O. Zinoffsky (7) hat bei der Bestimmung des *Aconitins* in verschiedenen *Aconitumarten* folgende Resultate erhalten :

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 911. — (2) Daselbst [3] 5, 364. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 796. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 920. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 551. — (6) Monit. scientif. [3] 4, 920. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 4, 616.

100 Theile	A. stoerkeanum	A. napellus	A. variegatum
frische Blätter vor dem Aufblühen gaben	0·1699	0·1776	0·1670 Aconitin
frische Stengel vor dem Aufblühen gaben	0·1166	0·1236	0·1009 „
frische Blüthen vor dem voll- ständigen Aufblühen gaben	0·8418	0·4350	0·4350 „
frische Blätter nach dem Aufblühen gaben	0·2710		
frische Stengel nach dem Aufblühen gaben	0·2770		
frische vollständig entfaltete Blüthen gaben	0·7294.		

D. Hanbury (1) macht Mittheilungen über die Abstammung und naturhistorischen Eigenschaften der *Pareira Brava*.

T. und H. Smith (2) fanden in *Cannabis indica* erhebliche Mengen von salpeters. Kalium.

A. Boutin (3) fand in dem trockenen Kraute von *Amarantus melancholicus ruber* 16 Proc. und in dem trockenen Kraute von *Amarantus atropurpureus* 22·77 Proc. salpeters. Kalium.

E. S. Wayne (4) fand in den *Blättern* von *Ricinus communis* Ricinin (5) und beträchtliche Mengen von salpeters. Kalium. Die Blätter liefern 24 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung :

Kalk	88·40 Proc.
Magnesia	6·20 „
Kali	27·15 „
Natron	2·12 „
Eisenoxyd	0·70 „
Phosphorsäure	6·68 „
Schwefelsäure	2·90 „
Chlor	1·68 „
Kohlensäure	16·20 „
Kieselsäure und Sand	2·41 „
Verlust	0·61 „
		<hr/> 100·00.

(1) Arch. Pharm. [8] 4, 109. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 4, 881. — (3) Compt. rend. 78, 261; vgl. Jahresber. f. 1878, 859. — (4) Pharm. J. Trans. [8] 4, 749. — (5) Jahresber. f. 1864, 457.

ampel. hed. — *Coptis trif.* — *Gelsemium.* — *Neottia.* — *Rosa rub.* — *Kastanie.*

Gorup-Besanez (1) fand im Saft der *Beeren* von *opsis hederacea* Weinsäure, weins. Salze, Traubenzucker, i, pectinähnliche Körper, Oxalsäure und *Brenscatechin*.

. Z. Grols (2) untersuchte *Coptis trifolia* Salisbury und n dieser Pflanze neben *Berberin* ein neues Alkaloid, das *otin* nennt; dieses ist farblos, giebt mit Kaliumquecksilber- einen krystallinischen Niederschlag, löst sich in kalter felsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erwärmen roth wird. Außerdem enthält die Pflanze noch Albumin, fettes Oel, Farbstoff, Extractivstoff, Zucker, Pflanzenfaser bis 5 Proc. Asche, wovon $\frac{1}{10}$ Kieselsäure ist.

. Fredigke (3) erhielt aus der Wurzel von *Gelsemium virens* 0.65 Proc. *Gelseminsäure* (4) und 0.49 Proc. *Gel-*

as von Wiesner beobachtete Grünwerden der *Neottia avis* erklärt Prillieux (5) dadurch, daß die in der e zahlreich enthaltenen braunen, mikroskopisch kleinen chen beim Behandeln mit Weingeist, Aether, Benzin, 1, Alkalien und kochendem Wasser sich unter Bildung hlorophyll zerlegen.

. Guérin (6) fand, daß der halbflüssige Inhalt der *Aus-* ; von *Rosa rubiginosa* in Aether, Alkohol, Chloroform, niak löslich ist, die alkoholische Lösung röthet blaues uspapier und wird durch Ammoniak intensiv grün gefärbt.

. Bender (7) fand in einem Präparate, das zur Berei- von Kleister dienen sollte und aus den Früchten der *istanie* durch längeres Erwärmen auf 30°, Entfernen der n und Pulvern erhalten war, Stärkemehl, Traubenzucker, n, Gerbsäure, fettes Oel und Alkalisalze.

. Müntz (8) fand in *Penicillium glaucum* Mannit, in *mucedo* Trehalose, in *Aethalium septicum* gleichfalls Tre-

N. Rep. Pharm. 22, 180. — (2) N. Rep. Pharm. 22, 53. — (3) Am. Am. Proc. 1873, 652. — (4) Jahresber. f. 1870, 884. — (5) Arch. [3] 3, 487. — (6) Compt. rend. 76, 137. — (7) Arch. Pharm. [3] 5, (8) Compt. rend. 76, 1183; vgl. Jahresber. f. 1873, 829.

halose, in der Bierhefe dagegen keinen Zucker oder zuckerähnlichen Körper.

Hartsen (1) versuchte ohne Erfolg den Farbstoff des *Brandpilzes* vom *Mais* zu extrahiren. Durch Destillation mit Wasser liefert der Pilz ein unangenehm riechendes Destillat, in welchem sich nach längerem Stehen eine campherartige Substanz abscheidet. Salpetersäure bringt bei der Einwirkung auf den Pilz den Geruch nach bitteren Mandeln hervor.

A. Rosenstiehl (2) beschreibt die Reindarstellung der *Krappfarbstoffe*: *Alizarin*, *Pseudopurpurin*, *Purpurin* und des Hydrats vom letzteren, sowie die färbenden Eigenschaften derselben. Durch Einwirkung von reducirenden Substanzen auf Purpurin und Pseudopurpurin erhielt Er niemals Alizarin, sondern ein Isomeres desselben, das *Purpuroxanthin*.

C. Etti (3) hat den Farbstoff von *Bixa orellana* (*Orlean-Farbstoff*), sowie eine *Natriumverbindung* desselben im krystallisirten Zustande erhalten.

Maschke (4) fand, daß *Hämatoxylin*-Lösung bei ammoniakfreier Atmosphäre in einer Platinschale gekocht sich nur bräunlich oder bräunlichgelb färbt, in einem Reagirglase gekocht jedoch nach wenigen Secunden Purpurfärbung annimmt, im letzteren Falle müssen also durch Zersetzung des Glases Alkalien ins Wasser gelangt sein, denn nur bei Gegenwart von Sauerstoff und Alkalien wird das Hämatoxylin purpurroth. Das Hämatoxylin ist wegen seiner Empfindlichkeit gegen Alkalien ein sehr geeigneter Indicator in der Acidimetrie.

C. Liebermann (5) hat den grünen Farbstoff *Xylindein*, welcher sich unter dem pathologischen Einflusse von *Peziza aeruginosa* in absterbendem Holze von Buche, Eiche und Birke bildet, aus dem Holze mit kaltem Phenol extrahirt, die Lösung mit Aether gefällt und hierauf durch Lösen in warmem Phenol und Erkaltenlassen in kleinen kupferglänzenden vierseitigen

(1) Compt. rend. 78, 441. — (2) Compt. rend. 79, 680. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 446. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1535. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1102.

Plättchen krystallisirt dargestellt. Die A
getrockneten Substanz ergab : 65.48 Pro
und 1.0 Proc. N.

J. B. Barnes (1) empfiehlt, den *I*
theilen geringe Mengen von *Chloroform* zu
zu conserviren. — F. J. Barret (2) besti
angegebene conservirende Eigenschaft des

Nach Ch. Umney's (3) Beobachtung
siges *Extract* der *Süßholzwurzel* nach h
und bedeutende Mengen von unlöslichen I
selbst wenn demselben 11 Proc. Alkohol s

J. B. Moore (4) empfiehlt, das *Extr*
bilis aus der letzteren durch Anwendung
gleichen Theilen starken Weingeistes und

E. R. Squibb (5) bespricht die bek
Bereitung des *Ergotins*, die Verunreinig
Mutterkorns und die medicinische Anwen
korn dargestellten Präparate.

Zur Bereitung von *Vanilleextract* giebt
folgende Vorschrift :

Vanille	4
Tonkabohnen	8
Fuselfreien Alkohol . . .	8

werden durch 14 Tage digerirt, der filtrirt
32 Unzen Zuckersyrup zugesetzt.

Ch. L. Eberle (7) empfiehlt zur F
und des Extracts der *Colombo* Weingei
nicht unter 44 Proc. Alkohol enthält.

C. Schneider (8) empfiehlt, die Bei
ligni Campechiani durch Infundiren des
Wasser und Eindampfen der wässerigen I

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 441. — (2) Dasell
Trans. [3] 5, 442. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5
Ass. Proc. 1873, 637. — (6) Am. Pharm. Ass. Pro
Pharm. Ass. Proc. 1873, 594. — (8) Arch. Pharm.

40° im luftverdünnten Raume darzustellen, da ein so bereitetes Extract sich fast vollständig im Wasser löst, während das nach der Pharm. g. durch Kochen des Holzes mit Wasser bereitete Extract beim Behandeln mit Wasser einen bedeutenden Rückstand hinterläßt.

J. F. Judge (1) dampfte einen mit verdünntem Alkohol bereiteten Auszug von *Sarsaparilla* auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Teiges ein, und fand, daß dieser in Weingeist von der Concentration, wie er zur Extraction der Wurzel verwendet worden war, fast vollständig löslich sei. Er schließt daraus, daß die Temperatur des Wasserbades auf die wesentlichen Bestandtheile der Sarsaparilla keinen schädlichen Einfluß übe. — Ein haltbares *Extract* der *Sarsaparilla* erhielt Judge (2) durch Behandeln der Wurzel mit einer Mischung von 5 Thl. Alkohol und 3 Thl. Wasser.

Ch. Umney (3) fand das spec. Gew. des *Saftes* der *Kreuzbeeren* in frischem Zustande 1·075, nach einem Jahre 1·035, der käufliche Saft besaß ein spec. Gew. von 1·004 bis 1·007, war demnach mit Wasser verdünnt.

J. R. Jackson (4) beschreibt die Gewinnung und Verwendung des *Saftes* der *Agave americana*. Der gegohrene Saft enthält Alkohol, Zucker, Schleim und Kali.

Enders (5) empfiehlt zur Bereitung des *Syrupus amygdalarum*, die Mandeln mit Wasser zu einer dünnen Emulsion zu verarbeiten, den Zucker darin zu lösen und das Ganze im Wasserbade rasch zu einem trockenen Pulver zu verdampfen. Von diesem Pulver wird bei jedesmaligem Gebrauche die entsprechende Menge mit Wasser behandelt, um den Syrup zu bereiten.

Nach F. A. Flückiger's (6) Untersuchung des *Stearoptens* aus dem *ätherischen Oele* der *Muscatnüsse*, welches gewöhnlich *Myristicin* genannt wird, ist dasselbe entgegen den bisherigen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 48. — (2) Am. Pharm. Ass. Proc. 1878, 596. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 21. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 461. — (5) Arch. Pharm. [3] 4, 511. — (6) N. Rep. Pharm. 22, 117.

Angaben im Wasser unlöslich, aus seiner Lösung in Weingeist krystallisirt dieser Körper in Schüppchen, die Muscatgeruch besitzen; die Analyse ergab 75·4 Proc. Kohlenstoff, 12·28 Proc. Wasserstoff.

J. Homeyer (1) hat aus dem *Eucalyptusöle* das *Eucalyptol* von Cloëz (2) durch fractionirte Destillation dargestellt und zunächst gefunden, daß dasselbe durch Destillation über Natrium sauerstofffrei zu erhalten ist; es siedet bei 172° bis 175° und besteht aus einem Terpen und *Cymol*, das Eucalyptusöl enthält außerdem noch ein bei 150° bis 151° siedendes Terpen und einen sauerstoffhaltigen, zum Cymol in einfacher Beziehung stehenden Körper, dem die Formel $C_{10}H_{14}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ zukommt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die bei 172° bis 175° siedende Fraction wurden *Paratoluylsäure* und *Terephtalsäure* erhalten.

J. Moss (3) untersuchte *japanesisches Pfeffermünzöl*; dasselbe fing bei 206° an zu sieden, bei 210° blieb die Temperatur einige Zeit constant, dann stieg sie auf 218°. Durch Abkühlen des flüssigen Oeles konnten keine Krystalle erhalten werden. Das *Stearopten* von japanesischem Pfeffermünzöl zeigte einen Schmelzp. von 39°, einen Erstarrungsp. von 37·5° und den Siedep. bei 215°; diese Zahlen weichen nur wenig von jenen ab, die Oppenheim (4) gefunden hat.

C. Jehn (5) untersuchte die Reactionen von *Chloralhydrat* auf verschiedene *Pfeffermünzöl*-Sorten. Das *französische* Oel wird durch Chloralhydrat sehr bald röthlich gefärbt, die Farbe geht beim Erwärmen in kirschbraun über, das *deutsche* Oel nimmt eine hellbräunliche Farbe an, beim *englischen* Oel tritt die Färbung am schwächsten hervor.

M. A. Frebault (6) studirte Veränderungen, welche am *Pfeffermünzöl* durch Pikrinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure hervorgebracht werden. Durch die Einwirkung

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 385. — (2) Jahresber. f. 1870, 587. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 366. — (4) Jahresber. f. 1861, 683. — (5) Arch. Pharm. [3] 5, 326. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 4, 977.

dieser Säuren, besonders leicht durch Pikrinsäure, entsteht aus dem Pfeffermünzöl eine grüne Substanz, welche rothe Fluorescenz zeigt und in vielen Reactionen mit dem Chlorophyll übereinstimmt. Frebault nimmt an, daß durch die Einwirkung der genannten Säuren aus Substanzen, die in dem ungefärbten Pfeffermünzöl enthalten sind, Chlorophyll gebildet werde, indem zunächst *Phyllocyanin* und *Phylloxanthin* entstehen, welche zusammen die grüne Substanz liefern.

A. p. Kurbatow (1) erhielt durch Destillation von *Weihrauch* mit Wasser ein *ätherisches Oel*, welches bei 160° bis 170° siedet. Durch fractionirte Destillation erhält man als Hauptmenge das unter 160° siedende *Oliben* und einen kleinen Theil eines über 175° siedenden sauerstoffhaltigen Oels. Das Oliben entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, liefert mit trockenem Salzsäuregas *salzs. Oliben* als krystallinische, in Alkohol leicht lösliche, campherartig riechende, bei 127° schmelzende Substanz. Das *Harz* des Weihrauchs dürfte aus Condensationsproducten des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ bestehen. — Aus dem *Calmusöl*, das auch schon von Gladstone (2) untersucht worden ist, erhielt Kurbatow durch Fractioniren und wiederholtes Destilliren über Natrium ein Terpen, welches zwischen 158° und 159° siedet, mit Salzsäuregas farblose, bei 63° schmelzende Krystalle liefert. Das zwischen 250° und 255° Siedende ist dunkelblau, entfärbt sich durch Destilliren über Natrium, zeigt dann die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber mit Salzsäuregas nicht.

R. Nietzki (3) fand das ätherische *Dillöl* folgendermaßen zusammengesetzt :

10 Proc.	eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$	vom Siedep. 155° bis 160°
60 „	„	„ „ „ 170° „ 175°
30 „	<i>Carvol</i>	vom Siedep. 225° bis 230°.

Der zwischen 170° und 175° siedende Kohlenwasserstoff dürfte identisch sein mit dem von Gladstone (4) aus dem Dillöl abgeschiedenen.

(1) Ann. Chem. 173, 1. — (2) Jahresber. f. 1863, 454. — (3) Arch. Pharm. [3] 4, 317. — (4) Jahresber. f. 1863, 545 und f. 1872, 813.

R. Nietzki (1) untersuchte das *äther* von *Spiraea ulmaria*. Während Wicke handensein von salicyliger Säure angiebt, das Oel ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes (sammengesetzten Aether der Salicylsäure thyläther) sei.

J. Trapp (3) hat das *ätherische Oel* untersucht. Das frische Oel ist im frischdickflüssig, specifisch leichter als Wasser, Geruche. An der Luft erstarrt ein großer Theil einer krystallinischen, in Alkohol löslichen Oel wird selbst in verschlossenen Gefäßesiger und erstarrt endlich zu einer Gallerte. In Alkohol sowie in Aether löslich ist und des Lösungsmittels in schönen Prismen. Brom und Jod wirken auf das erstarrte heftig ein, Schwefelsäure löst dasselbe zu einer Flüssigkeit, die durch Salpetersäure violett wird. Die Analyse des *Ledumcamphers* ergab Resultate, die $C_{28}H_{48}O$ entsprechen.

G. Goldschmidt (4) fand in dem schwarzen Senf durch Pressen gewonnene und Behensäure; Stearinsäure, wie Dorschöl kommt darin nicht vor. Goldschmidt fand noch eine flüssige Säure abgeschieden, die er untersuchte. Durch Einwirkung von Jod und phosphor auf Erucasäure entsteht eine Säure, die scheinlich mit der Behensäure isomer ist.

E. Neison (6) hat durch Verseifen Aetznatron ricinols. Natron bereitet und die Reihe von sebacins. Natron dargestellt, die Reihe von sebacins. Salzen genau untersucht.

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 429. — (2) Jahresber. Zeitschr. Pharm. 1874, 289. — (4) Wien. Acad. Berichter. f. 1849, 847. — (6) Chem. Soc. J. [3] 113,

der Ricinusölseife erhielt Neison je nach der Art der Bereitung dieser Seife ein Mal so wie Bouis *Methylhexylketon*, ein zweites Mal wie Städeler *Heptylaldehyd*, und Er ist deshalb der Meinung, daß Bouis und Städeler die zu ihren Versuchen verwendete Seife auf verschiedene Art dargestellt haben. Um die Verschiedenheit in den Angaben verschiedener Forscher über die bei der Destillation von Ricinusöl mit überschüssigem Aetzkali entstehenden Producte aufzuklären, hat Neison zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt, bezüglich deren Ausführung auf die Originalabhandlung verwiesen werden muß; Er erhielt bei allen diesen Versuchen nur Producte, welche 8 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten.

Ch. Bullock (1) fand in dem Oel der *Nux vomica*, welches sich bei der Extractbereitung abscheidet, Strychnin und Brucin gelöst.

A. Pavesi und E. Rotondi (2) fanden, daß in den *Reiskeimen* ein fettes Oel enthalten ist, das ein spec. Gewicht 0.924 besitzt und bei 5° butterartig wird.

Ueber die Abstammung und Gewinnung des *japanesischen Wachses* (3) finden sich Mittheilungen in Japan Mail.

M. Guichard (4) erhielt durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *Benzoëharz* Krystalle von Benzoësäure und Zimmtsäure, aus *Tolubalsam* Zimmtsäure. Er empfiehlt den Schwefelkohlenstoff zum Reinigen der Harze, da diese darin sehr leicht löslich sind. Die *Gummiharze* lösen sich begreiflicher Weise nur zum Theil in Schwefelkohlenstoff.

P. Curie (5) fand unter den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums einen festen Kohlenwasserstoff, den Er *Colophtalin* nennt. Er bereitet denselben durch Erhitzen von 100 Th. Colophonium mit 50 Th. Schwefel auf 400° und Reinigen des Destillats mit kaltem Alkohol. Das reine Colophtalin ist ein weißer flockiger Körper von schwach bal-

(1) Pharm. J. Trans. [8] 5, 326. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 192. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 5, 166, 425. — (4) Arch. Pharm. [8] 5, 537; Bull. soc. chim. [2] 33, 11. — (5) Chem. News 30, 189.

samischem Geruche, in Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Aether, kochendem Alkohol und kochendem Eisessig leicht löslich, es schmilzt bei 70° , siedet bei 400° ; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{11}H_{10}$ ausgedrückt. Durch oxydirende Agentien entsteht aus dem Colophtalin *Oxycolophtalin* $C_{11}H_8O$, durch Einwirkung von Chlor *Chlorcolophtalin* $C_{11}H_8Cl_2$, durch heisse Salpetersäure *Nitrocolophtalin*. Dieses letztere verliert beim Kochen mit alkalischen Laugen seinen Stickstoff als Ammoniak und geht in eine von Curie *Colophulminsäure* genannte Substanz über. Durch Schmelzen mit Aetzkali entsteht aus den genannten Derivaten des Colophtalins eine der Thonerde ähnliche Substanz *Colophalumina*, welche in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich ist, nicht schmilzt, nicht flüchtig ist und durch chlors. Kalium, sowie durch Salpeter selbst bei 1000° nicht zersetzt werden soll; die Zusammensetzung dieses Körpers drückt Curie durch die Formel $C_{10}H_6O_2$ aus. Durch Behandeln mit Chlor in der Rothgluth entsteht *Chlorcolophalumina* $C_{10}H_4Cl_2O_2$, welches durch Schmelzen mit Kali in *Colophaluminsäure* $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

F. B. Power (1) konnte das durch Alkohol aus *Podophyllum* extrahirte Harz (2) in zwei verschiedene Substanzen trennen, deren eine in Aether löslich, während die andere unlöslich ist. Der in Aether lösliche Theil wirkt viel heftiger auf den Organismus ein, als der in Aether unlösliche.

A. Theegarten (3) erhielt beim Destilliren von *Sumatra-Benzoëharz* mit Wasser oder Sodalösung ein ätherisches Oel, welches nach Naphtalin und Benzol roch; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, durch längeres Erhitzen auf 200° wird es fest. Theegarten hält das Oel für einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-8} und will später den Beweis liefern, daß es mit dem aus flüssigem Storax erhaltenen Styrol identisch ist. — Theegarten fand in der *Su-*

(1) Pharm. J. Trans. [8] 5, 244. — (2) Jahresber. f. 1873, 801. —

(3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 291, 351; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 727; N. Rep. Pharm. 33, 485.

matra-Benzoe vorwiegend *Zimmtsäure*, in der *Siam-Benzoe* nur Benzoësäure.

Th. Greenish (1) fand bei der Untersuchung käuflicher *Scammonium*sorten dieselben fast durchgehends verfälscht; Er beschreibt die in der *Scammoniumwurzel* enthaltene *Stärke*, deren Aussehen von dem der Weizenstärke wesentlich verschieden ist.

H. Spirgatis (2) bereitete aus der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* *Scammonin* und fand dasselbe identisch mit dem früher von Ihm (3) aus dem Aleppischen *Scammonium* dargestellten *Scammonin*; Knijse wollte Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Präparate wahrgenommen haben.

M. Pattison Muir (4) untersuchte das sogenannte *Kauri-Gummi* von Neuseeland, welches einem dort wachsenden Baume (*Dammara Australis*) entstammt und in England zur Bereitung von Firnissen verwendet wird. Das Kaurigummi ist hart, gelblichweiß, glänzend, von muscheligem Bruche, besitzt ein spec. Gewicht = 1.042, löst sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether und ist demnach als eine Mischung von Harzen mit Gummi anzusehen und zu den Gummiharzen zu zählen. Die alkoholische Lösung enthält Spuren von Benzoësäure und Bernsteinsäure. Concentrirte Salpetersäure, Chlor, Brom wirken auf das Kaurigummi sehr heftig ein, concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine weiße Substanz fällt. Aetzlaugen bewirken ein Aufschwellen des Kaurigummi, lösen auch etwas davon auf. Durch trockene Destillation erhält man aus dem Gummi ein flüchtiges Oel, dessen Hauptmenge zwischen 155° und 156° siedet und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_7$ zeigt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 263. — (2) N. Rep. Pharm. 23, 260. — (3) Jahresber. f. 1858, 450. — (4) Chem. Soc. J. [2] 13, 733.

Thierchemie.

Weiske und E. Wildt (1) haben die Wirkung der phosphorsäurearmen Nahrung auf Thiere untersucht. Die Thiere, deren Wachsthum begriffen sind, indem Sonate alten normalen Lämmern das eine mit phosphorsäurearmer und das andere mit phosphorsäurereicher Nahrung fütterten; während sich das eine in 55 Tagen um 13·5 Pfund zunahm, das andere um 13 und 14 Pfund vom Körpergewicht dieser Zeit dem Verenden nahe. Die 2 getödteten Thieren entnommenen Knochenbestandtheile anbelangt, bei der Untersuchung, nur war der Fettgehalt der normal ernährten Thiere größer, als bei den phosphorsäurearmen. Eine Veränderung der Knochen (Knochen) durch kalk- und phosphorsäurearme Nahrung.

Weiske (2) hat unter Mitwirkung von H. H. H. und O. Pfeiffer Versuche über die Wirkung des Kochsalzes auf Lebendgewicht und Stickstoffumsatz sowie auf die Verdaulichkeit des Futters angestellt. Es geht hervor, daß mit wachsender Kochsalzaufnahme bei Wasseraufnahme ad libitum zugleich die Zunahme des Thieres steigt, daß die vermehrte Wasseraufnahme, sofern mit derselben gesteigerte Nahrung in Hand geht, den Stickstoffumsatz vermehrt. Die Wirkung des Kochsalzes sehr bald die Wasseraufnahme und Stickstoffumsatz sinken; jedoch vorhergegangener starker Kochsalzbeigabe entgegen, als es der Fall ist, wenn eine reichliche Kochsalzaufnahme vorher nicht stattgefunden hatte. Die sich meist einstellende Vergrößerung des Thieres rührt selten von Fleisch-, gewöhnlich von Fettzunahme her.

her. Kochsalzbeigabe bewirkt größere Frefslust, bemerkenswerthe Vermehrung oder Verminderung der Verdaulichkeit der Nährstoffe läßt sich jedoch nicht constatiren. Nur die procentische Größe der Verdaulichkeit der Mineralbestandtheile im Futter ändert sich mit der Beigabe oder dem Entziehen des Kochsalzes.

H. Weiske und E. Wildt (1) haben zur Lösung der Frage über die *Fettbildung im Thierkörper* Versuche angestellt. Von vier männlichen, 6 Wochen alten Schnittferkeln, welche gleichen Ernährungszustand und sonst gleiches Verhalten zeigten, wurden zwei getödtet und zur Bestimmung des Fettes, der stickstoffhaltigen Gewebsbestandtheile und der Mineralsubstanz verwendet, das dritte wurde mit eiweißarmer, das vierte mit eiweißreicher Nahrung gefüttert, letzteres vertrug die ihm gereichte Nahrung nicht lange und mußte vom Versuche ausgeschlossen werden. Das mit eiweißarmer Nahrung (Stärke, Kleie, Kartoffeln) während 184 Tagen gefütterte Thier hatte die stickstofffreien Substanzen (Stärke) fast vollständig, die Proteinstoffe zu drei Vierteln verdaut, von dem Fette nur ein Viertel; nach Beendigung des Fütterungsversuches wurden in dem getödteten Thiere Fett, Proteinstoffe und Mineralsubstanz bestimmt. Während in den Ferkeln neben viel Wasser wenig Fett gefunden wurde, fand bei dem Kartoffelschwein das umgekehrte statt. Durch Vergleichung der Zusammensetzung des Ferkels, des gefütterten Thieres und der von demselben aufgenommenen Nahrung gelangen Weiske und Wildt zu dem Schlusse, daß in Ihrem Versuche bei sehr eiweißarmer Nahrung das Protein ausreichte, um den gesammten Fleisch- und Fettansatz zu decken.

E. Wildt (2) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen über die *Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile* im Verdauungskanale des Schafes mitgetheilt.

(1) Chem. Centr. 1874, 397, 410; Zeitschr. f. Biologie 10, 1. —

(2) Journ. f. L. 22, 1.

Nach Versuchen von J. E. Wibel und Sehnen wegen der Substanz bei der Ernährung werden die Sehnen verdaut der raschen Wanderung im Darmkanal. Die Bedeutung wegen ihres geringen Gehaltens an Leim; sie sind im Magen ihre Anwesenheit zeugt. Maly (2) gelangt durch Magensaftsäure zu dem Schluss (und es) keine Milchsäure der Magensalzsäure die Säure nicht in Betracht. Die Säure im Magen ist nach der Chloride ohne Einwirkung. Radziejewski und die Producten der Verdauung Magensäure gefunden. Le Blanc (4) untersuchte ein Bergwerk, in welches er fand:

Sauerstoff
Stickstoff
Kohlensäure

nach kurzem Verweilen im Magen anfallen.

Wibel (5) wendet sich gegen die Ansichten über die Constitution der Knochen. Er hält die älteren Annahmen der Knochen Substanz als ein

N. Rep. Pharm. 22, 585.
Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 104.
Ann. Chem. [2] 22, 118; Deutsch. Chem. 1872, 287.

($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$), Calciumcarbonat und Osseïn betrachtet wird. Wibel hält es für unzulässig, aus der Zusammensetzung von *fossilem Elfenbein* auf die der frischen Knochensubstanz zu schließen, da bekanntlich das Knochenphosphat durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser verändert wird. Die Annahme, daß die Kohlensäure des Elfenbeins resp. der Knochensubstanz in zwei verschiedenen Arten der Bindung vorhanden sei, ist nach Versuchen von Wibel unrichtig; Er zeigt, daß Gemenge von Kalkphosphat und Kalkcarbonat beim Glühen so auf einander einwirken, daß in der geglühten Masse nur ein Theil der in dem ungeglühten Gemenge vorhandenen Kohlensäure durch kohlen. Ammoniak restituirt werden könne. Demgemäß muß bei der Analyse von Knochensubstanz, Guano und gewissen Phosphaten die Bestimmung der Kohlensäure in der ungeglühten Substanz vorgenommen werden.

C. A e b y (1) führt dagegen zur Stütze Seiner Ansichten die Metamorphosen an, welche die Knochen der Pfahlbauten aufweisen; in diesen finden sich nämlich bis zu 4 Proc. Fluorcalcium, die Differenz im Kohlensäuregehalt vor und nach dem Glühen ist viel geringer geworden, das basische Kalkphosphat ist unverändert geblieben. Diese Veränderungen lassen sich nach A e b y nur unter der Annahme einer Wechselwirkung zwischen Fluoralkalien und einem phosphorsäure- und zugleich kohlen-säurehaltigen Atomcomplex erklären. Er faßt Seine Ansichten folgendermaßen zusammen: Dem Elfenbein und dem Knochen liegt ein mehr basisches Phosphat zu Grunde, das sich auf die nämliche Grundformel zurückführen läßt. Das erstere enthält die Elemente des Orthophosphats, des Kalkhydrats und des Kalkcarbonats; der letztere die Elemente des Orthophosphats und Carbonats. Die Kohlensäure ist in diesen complicirten Atomcomplexen im Verhältniß zur Kreide nur locker an Kalk gebunden, die Affinität derselben erscheint zu Gunsten der Phosphorsäure abgeschwächt. Das Bestreben, Fluor gegen Kohlen-

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 469; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 555.

säure einzutauschen, ist zurückzuführen
festeren Atomcomplex zu bilden.

C. Aebly (1) gelangt zu der An-
Kalkphosphat im *Knochen* nicht mit ei-
und daß die organische Grundlage de-
tion bloß vermittelt, ohne in chemische
phosphate zu treten.

J. W. Mallet (2) untersuchte *Bü-*
Zeit an der Luft gelegen waren; Er fa-

Fett
Teilweise verändertes Osseln .	.
Phosphors. Kalk
Phosphors. Magnesia
Fluorcalcium
Chlorcalcium
Kohlens. Kalk
Calciumoxyd
Chlornatrium
Chlorkalium
Schwefels. Natron
Eisenoxyd
Manganoxyd
Unlös. Rückstand (Kieselsture)	.
Wasser

P. Picard (3) fand den Gehalt
Hunden ziemlich schwankend und pro-
menge, welche das Blut zu absorbire-
suchung der *Milz* auf *Eisen* ergab ihm
irgend einen anderen Theil des Orga-
wards (4) bemerkt dazu, daß die i-
des Blutes von der Zahl der vorhandene
abhängt, in denen das Eisen enthalten i-

F. Papillon (5) giebt eine Zusam-
Arbeiten über *Blut*.

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 408. — (2) Chem.
rend. 79, 1266. — (4) Dasselbst 1266. — (5) M

Mathieu und V. Urbain (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Blutgase* fortgesetzt.

E. Mathieu und V. Urbain (3) nehmen an, daß die *Gerinnung des Blutes* durch die Kohlensäure bedingt sei, welche, wenn das Blut der Luft ausgesetzt ist, durch den Sauerstoff derselben aus den Blutkügelchen verdrängt wird, in denen sie während des Lebens festgehalten wurde. Es ist demnach erklärlich, warum Alkalien und Ammoniak, sowie concentrirte Lösungen mancher Salze, welche Kohlensäure aufnehmen, die Gerinnung des Blutes verhindern.

L. Malassez und P. Picard (4) haben Untersuchungen angestellt über die *Veränderungen*, welche das *Blut* in der *Milz* erleidet bezüglich der Anzahl der Blutkörperchen und der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff.

v. Gorup-Besanez (5) fand im *Blute* eines an *lienaler Leukämie* leidenden Mannes außer den normalen Bestandtheilen: einen dem Glutin sehr nahe verwandten, aber nach seinem optischen Verhalten damit keineswegs identischen Körper, *Hypoxanthin* in nicht unerheblicher Menge, *Ameisensäure* und kohlenstoffreichere flüchtige Fettsäuren, ferner eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, starke organische Säure, welche jedenfalls nicht Milchsäure ist. Harnsäure, Xanthin, Leucin und Tyrosin konnten nicht aufgefunden werden.

H. Struve (6) theilt weitere Erfahrungen (7) über die *Einwirkung von Zink auf Blut* mit. Da auch Zinkoxyd ähnlich wirkt, so nimmt Er an, daß die Fällung des Blutfarbstoffes und des Albumins durch die Bildung von kohlen. Zink erfolge, indem das Metall den Sauerstoff und die Kohlensäure dem Blute entzieht. Leitet man durch die Blutflüssigkeit, nachdem die Fällung des Farbstoffes und des Albumins durch Zink erfolgt und das Zink entfernt ist, einen Strom von Kohlensäure, so

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 482. — (2) Jahresber. f. 1871, 858. — (3) Compt. rend. 79, 665 u. 698. — (4) Compt. rend. 79, 1511. — (5) N. Rep. Pharm. 22, 135. — (6) Chem. Centr. 1874, 475. — (7) Jahresber. f. 1878, 874.

löst sich der Niederschlag wieder auf und die filtrirte Lösung giebt entweder das Spectrum des Oxyhämoglobins oder das des Methämoglobins. Leitet man durch die mit Kohlensäure behandelte Flüssigkeit einen anhaltenden Luftstrom, so entsteht wieder der durch Zink gebildete Niederschlag, der durch Kohlensäure wieder gelöst wird. Wird frisches Blut, in dem die Blutkörperchen noch erhalten sind, mit Zink behandelt, so findet man in dem entstehenden Niederschlage die Formen dieser Körperchen erhalten, selbst wenn sie Monate unter der Flüssigkeit standen, wenn nur das Zink mit der letzteren in Berührung bleibt; bei der Berührung des Zinks mit dem Niederschlage stellt sich nach und nach eine Gasentwicklung ein, die sehr lange andauert; dabei erleidet der Blutfarbstoff eine tief eingreifende Zersetzung. Struve hat auch noch die Einwirkung von Kohlensäure auf frisches Blut und die dadurch bewirkte morphologische Veränderung der Blutkörperchen studirt.

Nach Béchamp (1) erhält man auf folgende Art reinen *Blutfarbstoff*. Defibrinirtes Blut wird mit Wasser bis zur Zerstörung der Blutkörperchen verdünnt, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, im Filtrate von dem zweiten Niederschlage der Ueberschuß des Bleies durch Kohlensäure oder kohlens. Ammoniak entfernt und aus der filtrirten Flüssigkeit der Farbstoff durch Bleiessig und Alkohol gefällt. Die Bleiverbindung mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Kohlensäure zerlegt liefert die reine Blutfarbstofflösung, welche bei 61° coagulirt und beim Abdampfen bei 35° bis 40° den Farbstoff in rothen Lamellen zurückläßt.

Paquelin und L. Jolly (2) nehmen an, daß das *Eisen* im *Blute* als phosphors. Eisenoxydul enthalten sei und daß die entgegengesetzten Ansichten anderer Chemiker, welche phosphors. Eisenoxyd annehmen, durch fehlerhafte Methoden bei

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 340; Compt. rend. 73, 850. — (2) Compt. rend. 73, 1579; Dingl. pol. J. 214, 256.

der Analyse hervorgerufen wurden. Der *Blutfarbstoff* (hémato-sine) soll nach Ihren (1) Untersuchungen eine eisenfreie Substanz sein.

E. Schaer (2) fand, daß durch *salzs. Chinin*, sowie durch *essigs. Strychnin* die *Ozonübertragung* beim *Hämoglobin* unter normalen Reaktionsbedingungen *nicht* geschwächt wird. M. J. Raßbach (3) gab das Gegentheil davon an.

Ch. Mène (4) hat Analysen vom *Fleisch des Ochsen, des Kalbes, des Schafes und des Schweines* ausgeführt.

C. F. Chandler und F. A. Cairns (5) haben das *Fleischextract* der „Liebig Compagny“ 1) und der „San Antonio Meat Extract Factory“ 2) untersucht und folgende Resultate erhalten :

	1)	2)
Wasser	17·21	14·78
Asche	13·01	18·16
In 88 proc. Alkohol Lösliches	83·09	44·57
Fett u. s. w. in Aether Lösliches	0·14	0·18
Gesammtstickstoff	8·18	9·12
Stickstoff in dem in Alkohol Löslichen	3·19	4·75
Natron	2·44	2·35
Kali	9·20	7·55
Kalk	0·05	0·06
Magnesia	0·56	0·50
Eisenoxyd	0·02	0·07
Chlor	2·98	1·95
Schwefel	0·29	0·22
Schwefelsäure	0·03	0·03
Phosphorsäure	8·20	5·64.

F. A. K e h r e r (6) faßt das wesentliche Ergebniss von Untersuchungen zur Morphologie des *Milchcaseins* in folgenden Sätzen zusammen : 1) Die Drüsenzellen der Mamma sind bei der Milchbereitung fortwährend in lebhafter Theilung begriffen und zerfallen andererseits nach eingeleiteter Fettmetamorphose in Fett-

(1) Compt. rend. 79, 918. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1345. — (3) Jahresber. f. 1878, 888. — (4) Compt. rend. 79, 896, 529. — (5) Am. Chemist 4, 870. — (6) Arch. f. Gynäkologie 2, 1.

Milch.

und unregelmäßig geformte Protoplasmatrümmertügelchen der Milch sind nicht umschlossen von Al-Caseinhüllen. 3) Die Zellentrümmern (Interglobularzellen) im Milchserum auf und bilden damit einen eim. 4) Dieser Schleim ist das Emulgens der Fett- 5) In frischer Milch sind die gequollenen Zellen sichtbar, bei der Gerinnung treten sie in Form von körnerhaltigen Schollen hervor. 6) Sie setzen sich aus einer lichten Grundsubstanz und körnig gerinnend zusammen. 7) Das Casein ist weder im Wasser, noch in der Milch gelöst, sondern als Bestandtheil geformter Zellen enthalten.

Macadam (1) untersuchte die *Milch von Schafen, Ziegen*

Er fand, daß die Milch des Schafes und der ersten Tage nach dem Werfen sehr reich an Fettbestandtheilen ist und später successive verdünnter. Mittlere Resultate der Analysen von Macadam :

	Kuhmilch	Schafmilch ¹⁾	Ziegenmilch ²⁾
Bestandtheile	12.27	17.78	13.48
„ „ „	2.58	5.72	4.31
„ „ „	0.71	0.94	0.73.

Deut. Wochen nach dem Werfen.

Leaver (2) hat, um den Einfluß des Aufbewahrens auf Bestandtheile der *Milch* zu studiren, eine größere Menge gemolkener Milch in mehrere Portionen getheilt, die bald nach dem Melken, die übrigen in den folgenden Wochen untersucht und gefunden :

	Feste Bestandtheile	Fett	Asche
1. April	12.48	3.6	0.7
1. Mai	12.37	3.6	0.7
1. „	12.18	3.6	0.7
1. „	12.12	3.6	0.7

	Feste Bestandtheile	Fett	Asche
6. Mai	12.09	8.6	0.7
8. „	12.07	8.6	0.7
12. „	11.97	8.52	0.7
18. „	11.97	8.4	0.7.

Die Milchproben waren in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt, die Temperatur des Aufbewahrungsraumes betrug 22.2°.

O. Hammarsten (1) bereitet sich durch Ausfällen von Milch mit Kochsalz Casein, das er löst, von dem Butterfett trennt, wieder mit Kochsalz fällt und so frei von Milchzucker darstellt. Die Lösung dieses zuckerfreien Caseins gerinnt durch Lab, so wie gewöhnliche Milch; es kann demnach die *Gerinnung der Milch* nicht auf die Bildung von Milchsäure zurückgeführt werden, sondern auf die Wirkung eines im *Lab* enthaltenen *Fermentes*; dieses Ferment hat Hammarsten dargestellt, die Lösung desselben giebt nicht die Xanthoproteinreaction, wird nicht gefällt durch Salpetersäure, Alkohol, Jod, Gerbsäure, neutrales essigs. Blei, sie wird gefällt durch basisch-essigs. Blei, Kochhitze bewirkt keine Coagulation, hebt aber die Wirksamkeit auf. Das Ferment löst sich in Wasser, Salzlösungen und Glycerin, die Glycerinlösung wird durch Alkohol gefällt. Die Lösungen diffundiren nicht durch Membranen, Alkohol zerstört das Ferment mit der Zeit, Alkalien selbst im verdünnten Zustande sehr rasch. Die Membran des Magens der Thiere enthält eine lösliche Substanz, welche unter dem Einfluß der Milchsäure oder Salzsäure in das Labferment übergeht; in der Magenmembran fand Hammarsten außer dem Pepsin und Labferment noch ein drittes Ferment, welches den Milchzucker in Milchsäure umwandelt.

F. Selmi (2) scheidet durch Filtration aus der *Milch* das *suspendirte Casein* ab, aus der filtrirten Milch fällt durch Zusatz von $\frac{1}{5}$ Vol. absoluten Alkohols das *gelöste Casein*; werden zum

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 352. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1468; Gazz. chim. ital. 1874, 482.

Filtrate noch weitere $\frac{4}{5}$ Vol. absoluten Alkohols gegeben, so scheidet sich ein vom Casein verschiedener Eiweißkörper, das *Gelaktin*, aus; dieses ist viel leichter löslich, als die beiden Caseine und besitzt eine stärkere alkalische Reaction. Den von Millon und Commaille als *Laktoprotein* bezeichneten Milchbestandtheil konnte Selmi *nicht* auffinden.

A. Vogel (1) bestätigt die von Schwalbe (2) gemachte Beobachtung, daß *Senföl das Gerinnen der Milch* verhindert; nach Seinen Untersuchungen wird die Bildung von Milchsäure durch Senföl sehr gehindert. *Bittermandelöl* und *Zimmtöl* hindern die Säurebildung in viel geringerem Grade, als Senföl, fast wirkungslos erwiesen sich Terpentinöl, Nelkenöl, Benzin, Carbonsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, wenn von denselben 1 Tropfen auf 20 g Milch zugesetzt wurde. Die Angabe, daß das Casein durch Senföl in Albumin verwandelt werde, konnte nicht in allen Fällen als richtig constatirt werden.

A. Hirschberg (3) theilt weitere Versuche (4) mit, welche die conservirende Wirkung der Borsäure auf *Milch* bestätigen.

C. Brown (5) untersucht die *Butter*, um Verfälschungen in derselben zu entdecken, unter dem Mikroskope und bestimmt den Erstarrungspunkt derselben; Er giebt folgende Erstarrungspunkte an :

	Beginn des Erstarrens	Ende
<i>Reine Butter</i>	23·8° bis 20°	15·5°
<i>Rinderbratenfett</i>	26·1°	22·2°
<i>Hammelbratenfett</i>	29·4°	28·8°
<i>Speck</i>	28·8°	26·1° bis 21·1°

M. Nencki (6) fand die Beobachtungen Jaffé's, daß nach subcutanen *Indolinjectionen* die Hauptmasse des Indols im Harn als *Indigblau* erscheint, bestätigt, es wird also das Indol im Organismus zu Indigblau oxydirt. Nach dem inner-

(1) N. Rep. Pharm. 22, 505. — (2) Jahresber. f. 1872, 888. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 520. — (4) Jahresber. f. 1872, 1011. — (5) Arch. Pharm. [3] 4, 152. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1598.

lichen Gebrauche von *Oxindol* und *Dioxindol* wurden im Harn (bei Menschen, Hunden und Kaninchen) rothe Farbstoffe gefunden, welche denen durch Oxydation von Oxindol und Dioxindol an der Luft erhaltenen sehr ähnlich waren. Nach Fütterungsversuchen mit *Isatin* resultirte bei Menschen und Hunden ein Harn, der einen Farbstoff enthielt, welchen Nencki aus dem Harn einer an Cervicallähmung leidenden Frau abgeschieden hatte und welcher mit dem von Heller beschriebenen *Indigroth* (*Urrhodin*) identisch sein dürfte. Den Ursprung des *Indicans* resp. Indigblaus im Harn erklärt Nencki dadurch, daß Er annimmt, das bei der Pankreasverdauung des Eiweißes entstehende Indol werde resorbirt, im Blute zu Indigblau oxydirt, mit Zucker gepaart ausgeschieden. Aus den Producten der Pankreasverdauung des *Fibrins* hat Nencki ein Destillat erhalten, welches alle Reactionen des Indols zeigte. Im Darne dürfte sich Indigblau nicht bilden, da bei Fütterungsversuchen mit Indigblau dasselbe unverändert den Darm passirte. — Bei Versuchen über die Pankreasverdauung des *Leims* erhielt Nencki als Producte sehr wenig *Indol*, wenig *Tyrosin*, *Ammoniak*, *Leucin*, *Glycocoll* und einen zähen gelblichen Körper, den Er *Leimpepton* nennt. Durch die Bildung des Glycocolls im Darmcanal läßt sich die Entstehung der *Hippursäure* in Folge der Paarung mit Benzoëssäure bei den Pflanzenfressern erklären, bei den Fleischfressern wird dieses Glycocoll in Harnstoff umgewandelt.

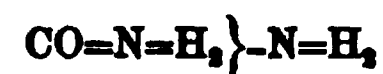
F. Hoppe-Seyler (1) hat den durch reducirende Substanzen aus dem *Hämatin* dargestellten Farbstoff (2) näher untersucht und die Identität desselben mit dem *Urobilin* von Jaffé (3) und dem *Hydrobilirubin* von Maly (4) festgestellt.

M. Jaffé (5) hat das Verhalten des Paranitrotoluols im thierischen Organismus untersucht. Er fand zunächst, daß dasselbe nahezu ungiftig ist; in den Fäces eines mit Paranitro-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1065. — (2) Medic.-chem. Unters. 586. — (3) Jahresber. f. 1869, 815. — (4) Jahresber. f. 1872, 886. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1678.

toluol gefütterten Hundes fanden sich nur Spuren desselben wieder, im Harn war *Paranitrobenzoësäure* und *paranitrohippurs. Harnstoff* nachzuweisen. Jaffé hat die *Paranitrohippursäure* aus dieser Verbindung in orangerothern, in heißem Wasser leicht löslichen Prismen erhalten, welche bei 129° schmelzen; der *paranitrohippurs. Baryt* $(C_9H_7N_2O_5)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt in gelblichen asbestartigen Nadeln, das *paranitrohippurs. Silber* $C_9H_7N_2O_5Ag$ krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, ist in heißem Wasser leicht löslich.

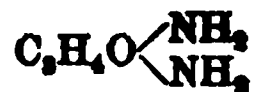
F. Baumstark (1) macht weitere Mittheilungen (2) über den neuen im Harne entdeckten Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2O$. Aus den Zerlegungsproducten der Verbindung und dem Vergleiche der Verbindung mit den Diamiden der verschiedenen Milchsäuren zieht Er folgende Schlüsse: 1) daß die aus dem Harne isolirte Base kein Aethylharnstoff ist; 2) daß sie zu keiner Milchsäure im Verhältnisse eines Diamids steht; 3) daß die Diamide der Milchsäuren, so weit Er sie untersuchte, gar keine Analogie in ihren Eigenschaften mit dem Harnstoff zeigen; 4) daß die fragliche Verbindung in ihren Eigenschaften und Reactionen die größte Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Harnstoffe hat; 5) daß die Verschiedenheit zwischen gewöhnlichem Harnstoff und den Diamiden der Milchsäure so groß ist, daß man dieselbe nicht auf den Unterschied in der Basicität der Kohlensäure und Milchsäure beziehen kann, wenn man das Verhältniß der Homologie zwischen ihnen annimmt. — Baumstark geht auf die von Claus (3) ausgesprochene Ansicht über die Constitution des gewöhnlichen Harnstoffs zurück, betrachtet Seine neue Verbindung als den Harnstoff einer Milchsäure und giebt dieser Ansicht durch folgende Formeln Ausdruck:



gewöhnl. Harnstoff



Harnstoff d. Milchsäuren



wahre Diamide der Milchsäuren.

(1) Ann. Chem. **133**, 342. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1878, 876. —
(3) Jahresber. f. 1867, 497.

J. Donath (1) stellte Untersuchungen über die bei der *sauren Reaction* des Harns beteiligten Substanzen an. Aus Lösungen von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat in Wasser erhält man sowohl durch Eindampfen, als durch Behandeln mit Aether die beiden Substanzen unverändert. Ein Gemenge von Hippursäure und H_2NaPO_4 in Wasser gelöst gab beim Eindampfen sowohl als beim Extrahiren mit Aether die unveränderten Gemengtheile; ein Gemenge von je 1 Mol. hippurs. Natrium und H_2NaPO_4 verhielt sich wie eine Mischung von Hippursäure und gewöhnlichem Natriumphosphat. Da sich in den Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat und Trinatriumphosphat solche Quantitäten von Hippursäure lösen, wie sie zur Bildung von hippurs. Natrium und NaH_2PO_4 erforderlich sind, und da diese Lösungen mit unterschweifliger Natrium nur eine schwache Trübung geben, während freie Hippursäure reichliche Ausscheidung von Schwefel bewirkt; so nimmt Donath an, daß in Lösungen der Hippursäure in den genannten Phosphaten die Hippursäure nicht im freien Zustande vorhanden bleibe. — Aehnlich der Hippursäure verhalten sich Harnsäure und Benzoesäure.

A. Hilger (2) untersuchte *Harn*, welcher nach *Spargelgenuß* entleert worden war. Durch Destillation desselben erhielt Er ein alkalisches Destillat mit dem charakteristischen Geruch des Spargelurins, konnte aber aus demselben keinen bestimmten Körper isoliren. Die Ammoniakbestimmung ergab für 500 cbcm 1.02 g Ammoniak, also bedeutend mehr, als im normalen Harn. Asparagin fand sich in dem Harn nicht, dagegen *Bernsteinsäure* in reichlicher Menge und eben so *Hippursäure* und *Benzoesäure*. Es findet demnach im Organismus eine Spaltung des Asparagins statt, als deren Producte sich Bernsteinsäure und Ammoniak im Harn finden.

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 172. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1811, 208; N. Rep. Pharm. 33, 295.

F. Baumstark (1) erhielt aus dem *Harne* eines an *Lepra* Leidenden zwei eigenthümliche *Farbstoffe*, die Er *Urorubrohämatin* und *Urofuscohämatin* nennt. Das Urorubrohämatin ist eine blauschwarze leichte Masse, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösung unlöslich, löslich in Alkalien und Ammoniak, in phosphors. und kohlens. Alkalien, in säurehaltigem Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure schwierig, in mit Salzsäure angesäuerter Kochsalzlösung. Die saure Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Die Analyse führt zu der Formel $C_{68}H_{94}N_8Fe_9O_{26}$. Das Urofuscohämatin ist schwarz, pechartig, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren, Kochsalzlösung und mit Salzsäure versetzter Kochsalzlösung unlöslich, löslich in Alkalien, Ammoniak, phosphors. und kohlens. Alkalien und säurehaltigem Alkohol. Die Analyse führt zu der Formel $C_{68}H_{106}N_8O_{26}$.

E. Reichardt (2) fand im *Harne* von Diabetikern, wenn dieselben Carlsbader Mineralwasser gebraucht hatten, *Dextrin*. Um dasselbe abzuscheiden, setzte Er zum eingedampften Harn Kali und fällte mit Alkohol, der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in wenig Essigsäure gelöst und nun mit absolutem Alkohol gefällt; der mit Alkohol gewaschene und getrocknete Niederschlag war ein farbloses, in Wasser leicht lösliches, geschmackloses Pulver, die Lösung desselben gab nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit die Trommer'sche Reaction; mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt bildete sich leicht Zucker, Jodwasser färbte die Substanz rothbraun, die Analyse entsprach der Zusammensetzung des Dextrins.

J. Müller (3) fand im *Harne eines Kindes Brenzcatechin*.

Gosselin und A. Robin (4) haben Lösungen von kohlens. Ammoniak und *ammoniakalischem Harn*, wie er von manchen Kranken entleert wird, Thieren subcutan injicirt und gefunden,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1170. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 502. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526. — (4) Compt. rend. 33, 42.

dafs diese Thiere nach den Injectionen fieberten und, wenn gröfsere Mengen injicirt wurden, starben. Da demnach bei Erkrankungen der Blase der ammoniakalische Harn, wenn er resorbirt wird, schädlich wirken mufs, so mufs es für den Kranken von Vorthail sein, den Gehalt des Harns an kohlen. Ammoniak möglichst zu vermindern; dies gelingt nach Versuchen von Gosselin und Robin durch Einnehmen von Benzoesäure. — Pasteur (1) bemerkt dazu, dafs die ammoniakalische Beschaffenheit des Harns durch ein Ferment bedingt sein dürfte, welches durch die Harnröhre von Aussen in die Blase gelangen kann, oder vielleicht durch chirurgische Instrumente, an denen es haftet, eingeführt wird. Er empfiehlt daher, diese Instrumente vor dem Gebrauche in kochendes Wasser zu tauchen, oder in einer Flamme zu erhitzen und dann rasch abzukühlen.

A. Lailler (2) ist der Ansicht, dafs die ammoniakalische Gährung des Harns wesentlich von dem Gehalte desselben an Schleim abhängt.

Gubler (3) nimmt an, dafs die *Zerlegung* des *Harnstoffs* in kohlen. Ammoniak, wie sie bei gewissen Blasenkrankheiten innerhalb der Blase erfolgt, durch junge Eiterkörperchen (*néocytes*) verursacht wird.

Nach F. Selmi (4) entwickelt der frische *Harn* nach *Phosphorvergiftung* mit Zink und Schwefelsäure keinen Phosphorwasserstoff; nach 24-stündigem Stehen nimmt der Harn einen lauchartigen Geruch an und entwickelt mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff. *Gallensäuren* und *Milchsäure* konnte Selmi in den untersuchten Harnen *nicht* finden.

Yvon (5) fand in der *Nachgebur* des *Pferdes*:

Wasser	76.19 Proc.
Organ. Substanz	9.21 „
Fett	1.64 „
Oxals. und kohlen. Kalk	3.59 „
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	8.78 „

(1) Compt. rend. 78, 46. — (2) Compt. rend. 78, 361. — (3) Compt. rend. 78, 1054. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1463; Gazz. chim. ital. 1874, 478. — (5) Bull. soc. chim. [2] 22, 61.

A. Gautier, P. Cazeneuve und G. Daremberg (1) haben den gallertigen Inhalt einer grossen *Eierstockcyste* untersucht; Sie verdünnten denselben mit Wasser, erhitzen auf 110° in geschlossenen Gefässen, filtrirten nach dem Abkühlen, unterzogen das Filtrat der Dialyse zur Entfernung der Salze und fällten mit Alkohol, wodurch Sie eine weisse flockige Masse erhielten, welche in Wasser leicht löslich ist, weder durch Metallsalze, noch durch Mineralsäuren, wohl aber durch Gerbsäure so wie durch Alkohol gefällt wird; Millon's Reagens färbt die Substanz roth. Sie nennen diese Substanz *Colloïdin* und stellen für dieselbe die Formel $C_9H_{15}NO_6$ auf.

T. L. Phipson (2) fand in einem *steinigen Concremente*, das während eines Hustenanfalles ausgeworfen worden war, *Xanthin*, Spuren von Harnsäure, phosphors. Kalk und oxals. Kalk.

B. Delachanal und A. Mermet (3) fanden in dem *Darmsteine* eines *Störs* :

Wasser	11.75 Proc.
Organ. Substanz (0.8 Proc. Stickstoff enthaltend)	15.65 „
Phosphorsäure	40.44 „
Schwefelsäure	0.94 „
Kalk	81.45 „
Magnesia	0.50 „
Thonerde und Eisenoxyd	0.14 „
Lithion	0.06 „
Kali und Natron	Spuren.

Ch. Murchison (4) bespricht die chemischen Verbindungen, welche durch die Functionen der *Leber* gebildet werden.

G. Hüfner (5) empfiehlt zur *Darstellung* reiner *Glycocholsäure*, die frische Galle in einem hohen Cylinder mit Aether zu überschichten und dann auf je 50 cbcm derselben 2 cbcm reine concentrirte Salzsäure zuzusetzen; die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wird abgesaugt und die

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 100. — (2) Compt. rend. 79, 1278. —
 (3) Bull. soc. chim. [2] 33, 62. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 4, 888. —
 (5) J. pr. Chem. [2] 10, 267.

auf dem Filter bleibenden unreinen Krystalle der Glycocholsäure werden aus heißem Wasser umkrystallisirt.

E. Bourgoïn (1) reinigt das aus dem Gehirn nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte *Cerebrin* von einer demselben anhaftenden phosphorhaltigen Verbindung, indem Er dasselbe mit einer genügenden Menge von starkem Weingeist übergießt und allmählich erwärmt; das Cerebrin löst sich noch bevor der Weingeist zu sieden beginnt, die phosphorhaltige Substanz setzt sich am Boden des Gefäßes an; aus der abgossenen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Cerebrin aus. Es ist zweckmäßig, das ausgeschiedene Cerebrin noch ein Mal so zu reinigen. Bourgoïn hält das *Protagon* Liebreich's (2) für ein Gemenge von Cerebrin mit der phosphorhaltigen Substanz. Das reine Cerebrin zeigte folgende Zusammensetzung :

C	66.35 Proc.
H	10.96 „
N	2.29 „
O	20.40 „

Dastre und Morat (3) haben gefunden, daß die verschiedenen *Lecithine* im Polarisationsapparate betrachtet ein Kreuz zeigen.

F. Miescher (4) fand in den *Samenfäden des Rheinlachs* 7.5 Proc. *Lecithin*, 2.2 Proc. *Cholesterin*, 4.5 Proc. *Fett*, 10.3 Proc. *Eiweißstoffe* und 48.7 Proc. *Nucleïn*, letzteres an eine organische Base gebunden, die Er *Protamin* nennt. Er stellt die *salzs. Verbindung* dieser Base dar durch Ausziehen der mit Alkohol erschöpften Lachs-Samenfäden mit verdünnter Salzsäure, Fällen des sauren Auszugs mit Platinchlorid und Zerlegen des Platinniederschlags mit Schwefelwasserstoff, oder die *salpeters. Verbindung* durch Ausziehen der Samenfäden mit verdünnter Salpetersäure, Fällen mit salpeters. Quecksilber und Zerlegen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff. Beide *Salze des*

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 482. — (2) Jahresber. f. 1865, 647. — (3) Compt. rend. 79, 1081. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 376.

Protamins erhielt Miescher krystallisirt. Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Ferrridcyankalium, Platincyankalium, Quecksilberchlorid erzeugen in den Lösungen der Protaminsalze milchige Trübungen, Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, ammoniakalische Silberlösung keine Trübung. Die Protaminsalze mit etwas Salpetersäure abgedampft hinterlassen einen gelben Fleck, der durch Natronlauge roth wird, sie zeigen also dieselbe Reaction wie das Xanthin. Das freie Protamin, aus dem Phosphormolybdänsäureniederschlag dargestellt, ist eine gummiartige Masse, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse der Platindoppelverbindung führte zu der Formel $C_9H_{20}N_5O_2(OH)$. Die trockenen Lachssamenfäden enthalten ungefähr 26·8 Proc. Protamin. — J. Piccard (1) hat einige Berichtigungen zu der Untersuchung Miescher's geliefert. Zunächst fand Er, daß das Lachssperma nicht unerhebliche Mengen von *Sarkin* und *Guanin* (5 bis 8 Proc.) enthält, daß das salzs. und salpeters. Protamin nicht krystallisiren, sondern zu amorphen Massen eintrocknen und daß dieselben im reinen Zustande die Xanthinreaction nicht zeigen, daß dieselbe bei Miescher's Präparaten daher von einer Verunreinigung mit Guanin herrührte.

E. Schulze und A. Uhrich (2) haben bei der weiteren Untersuchung des *Wollfettes* neben dem Cholesterin und Isocholesterin noch einen dritten Alkohol erhalten, der amorph ist; die Analyse desselben ergab 80·14 Proc. Kohlenstoff, 12·29 Proc. Wasserstoff. Unter den durch Verseifung der zusammengesetzten Aether erhaltenen Säuren scheint *Oelsäure* und *Hyaenasäure* enthalten zu sein; auch *freie Fettsäuren* sind in dem Wollfette enthalten.

A. W. Miller (3) fand in einem käuflichen *Bienenwachs* 80 Proc. Paraffin; der Schmelzpunkt des verfälschten Wachses war 63·3°, während reines Wachs bei 68·9° und Paraffin bei 58·4°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1714. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 570; J. pr. Chem. [2] 9, 321. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 443.

bis 60° schmilzt. Das spec. Gew. des verfälschten Wachses 0·929 lag zwischen dem des reinen Wachses 0·963 und dem des Paraffins 0·871. Das Paraffin wurde durch Behandeln der Masse mit concentrirter Schwefelsäure abgeschieden.

Brunton und Fayer (1) haben Untersuchungen über *Schlangengift* angestellt. Das Gift von *Naja tripudians* ist eine farblose syrupartige Flüssigkeit, welche die Reactionen der Eiweiskörper zeigt; die durch Kochen bei gewöhnlichem Luftdruck bewirkte Coagulation, so wie eine Beimengung von Ammoniak oder Kalilauge ändern die giftigen Eigenschaften nicht, Erhitzen auf 102° im zugeschmolzenen Rohre zerstört die giftigen Eigenschaften.

W. M'Murtrie (2) untersuchte die *Excremente* von *Fledermäusen* aus einer etwa zwei Meilen langen Höhle, in welcher sich diese Thiere in sehr grosser Zahl aufhalten. Die Schichte der Excremente ist an manchen Stellen fünfzehn Fuls mächtig. Die Analyse ergab :

Feuchtigkeit	12·8000
Organ. Substanz	9·7000
Kieselsäure, in Salzsäure unlöslich	42·2900
Kieselsäure, in Salzsäure löslich	9·4100
Phosphorsäure, in Wasser löslich	0·2277
Phosphorsäure, in Wasser unlöslich	1·4678
Eisenoxyd	0·1169
Thonerde	19·8800
Kalk	1·6377
Magnesia	2·0900
Salpetersäure	0·0823
Schwefelsäure	} Spuren
Natron	
Kohlensäure	
							<hr/> 99·7019.

E. Erlenmeyer und A. v. Planta (3) zerlegten *Arbeitsbienen* in Kopf, Thorax und Hinterleib, zogen diese mit Glycerin aus und fanden, daß diese Auszüge *Fermente* enthalten,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 775; Lond. R. Soc. Proc. 22, 68. — (2) Am. Chemist 4, 339. — (3) N. Rep. Pharm. 22, 610; N. Arch. ph. nat. 51, 166.

r vollständig invertiren und
 erführen; das Ferment aus
 und auf Blutfibrin. Auch in
efernpollen ist ein Ferment,
 mit Glycerin erschöpften Kö
 erschöpfte Bienenbrot wir
 d, es bleibt demnach unentse
 fen des Pollens Speichel zun
 und v. *Planta* theilen auc
 einiger *Honigsorten* mit.
 sechs Sorten zwischen 17:
 hielt 25 6 Proc. Wasser, der
 Trockensubstanz berechnet)
 r *Honig der Meliponen* entk
 halt betrug 0·0781 bis 0·1
 Eiweisses durch Kochen und
 das Filtrat verdampft und
 e Auszug enthielt Sticksto
ritillaria imperialis enthält
 Phosphorsäure und viel gu
 rd (1) hat sechs *Pepsinsort*
Pepsinum germanicum von
rolinense von Schering in
 Boudault in Paris, 4) *P*
 Darmstadt, 5) *Pepsinum be*
 on Schering), 6. *Pepsinum*
 /ien. Er löste von jeder
 setzte 0·3 g 25 proc. Salzsä
 reiweiss zu und digerirte
 as Eiweiss vollständig gelöst
 , 3 hatte nur 40 Proc., 4
 das Eiweiss gar nicht ange

W. C. Phillips (1) tritt der Ansicht von Scheffer (2) entgegen, daß die *Pepsin-Weine* und *Elixire* kein Pepsin enthalten; Er denkt sich in diesen Flüssigkeiten, wenn sie nicht mehr als 10 Proc. Alkohol enthalten, das *Pepsin latent*; durch Verdünnung mit dem Magensaft und bei der Temperatur des Körpers erlange dieses Pepsin eine verdauende Wirkung.

R. V. Mattison (3) empfiehlt zur Bereitung von *Pankreatin* folgendes Verfahren. Zerriebenes Pankreas wird durch 48 Stunden mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Kochsalzlösung gefällt; den Niederschlag läßt man auf einem Leinenfilter abtropfen, wäscht ihn mit verdünnter Kochsalzlösung aus, presst ab, mischt die nahezu trockene Masse mit Milchzucker und läßt bei gewöhnlicher Temperatur vollständig trocknen. Ein *Pankreatin-Elixir* bereitet Mattison, indem Er Pankreas mit einer Mischung von Wasser, Glycerin und Salzsäure extrahirt. — *Emulsionen fester Fette* stellt Mattison (4) dar, indem Er die Fette mit Wasser und zerriebenem Pankreas in einer Reibmaschine anhaltend bearbeitet, nach genügender Mengung durch Flanell presst, mit Aether mengt, die ätherische Schichte abhebt, den Aether bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt und den Rückstand mit Wasser, Alkohol und etwas Nelkenöl verreibt. Die so dargestellten Fettemulsionen sind sehr leicht verdaulich, enthalten das Fett noch unzersetzt und zersetzen sich nicht leicht beim Aufbewahren.

J. Blake (5) hat Untersuchungen über die *Beziehungen* zwischen *Atomgewicht* und *Isomorphismus* verschiedener unorganischer Verbindungen und den durch dieselben am lebenden thierischen Organismus hervorgebrachten *physiologischen Wirkungen* angestellt.

E. A. Parkes (6) hat Untersuchungen über den *Einfluß*

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 998. — (2) Jahresber. f. [1871, 852. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 4, 592. — (4) Daselbst, 770. — (5) Sill. Am. J. 8] 7, 193. — (6) Am. Chemist 4, 462; Lond. R. Soc. Proc. 22, 172.

ses auf die Körpertem
les gesunden Menschen
nd E. Ritter (1) ha
n Hunden studirt, dem

Der Harn der Thiere
in zwei Fällen Zucker
Blutkörperchen hatten ih
roth gefärbt und in kurz

Krystalle von Hämogl
oral behandelten Thiere a
male Blut. Die Hauptm
eathmet, Chloroform wur
len.

klärt die Wirkungen,
rganismus hervorbringt,
alzsäure aus demselben
as durch Umsetzung erze
Kohlensäure und activem
s Jod abgeschieden werd
welches Eiweißkörper ar
einen Versuch, bei welc

Jodkaliumlösung durc
usscheidung von Jod z
ei dem analogen Versu

rer (3) führt gleichfalls
aus demselben im Orga
weder entsteht aus Jo
erstoff Kaliumbicarbona
 $\text{HKCO}_3 + \text{HJ}$; II. 2J
nd activer Sauerstoff ge
hes letztere durch d

stanzen reducirt und durch die Kohlensäure in Kaliumbicarbonat verwandelt wird. Indem das freie Jod auf miasmatische Stoffe, Fermente, Eiweißkörper zersetzend einwirkt, entsteht Jodwasserstoff, aus welchem der Sauerstoff des Blutes wieder Jod frei macht, das neuerdings wirken kann; dadurch wurde die bedeutende Wirkung einer geringen Menge von Jodkalium erklärt. — K ä m m e r e r (1) machte die Beobachtung, daß eine Lösung von Jod in Jodkalium ein vortreffliches Mittel zur Entfernung von Hornhautflecken sei und daß dieselbe ohne Schmerz vertragen wird, wenn ihr doppelt-kohlens. Natrium zugesetzt ist.

H. K ä m m e r e r (2) konnte nach *Calomeleinstäubungen* in das Auge Quecksilber im Harne nachweisen und erklärt demnach die Wirkung des Calomels als eine nicht nur auf mechanischer Reizung, sondern auf theilweiser Umbildung in Sublimat beruhende.

T. L. Brunton und H. Power (3) schreiben die *diuretische Wirkung des Digitalins* dem durch dasselbe bewirkten Reize der vasomotorischen Nerven zu; sie nehmen an, daß die Nerven der Niere mehr durch Digitalin gereizt werden, als die der übrigen Körpertheile.

J. G. M. Kendrick und J. Dewar (4) haben Untersuchungen angestellt über die *physiologischen Wirkungen* der *Chinolin-* und *Pyridinbasen*. Die Wirkung der verschiedenen Glieder der Pyridinreihe ist nur quantitativ verschieden, während in der Wirkung der Glieder der Chinolinreihe auch qualitative Unterschiede bemerkbar werden. Ein Unterschied in der Wirkung der aus Cinchonin und der aus Theer erhaltenen Basen konnte nicht wahrgenommen werden.

(1) N. Rep. Pharm. 33, 418. — (2) N. Rep. Pharm. 33, 410. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 33, 420. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 33, 482.

Alkoholg

Gährung und

en Hauptergebnissen
ersuchungen über Al
hält Adolf Maye
rhefepilz nur wächst,
rfügung stellt, und
wenn man ihn von d
er günstige Lebensl
hin nur an einen ve
nismus, z. B. beim Au
feld zweifellos gelung
asteur'sche Schule
Hefewachsthum und
einander zu reißen.
b nicht für erbracht,
schlechthin keine alko
ösung erregen und t
iträge mit. — J. M
Sätze als irrthümlich.
ld'sche Behauptung,
ohne freien Sauerstoff
Gegentheil beweisend
ittheilung knüpft H.
n, unter Hinweis auf
e (6). In der Bean
icht Lechartier und
pping und Struve
r Trauben ohne Hef
estellt haben. — An

sch. ch. Ges. Ber. 1874,
l. — (3) Deutsch. ch. Ges
1874, 872, 1756. — (5) .
f. 1847 u. 1848, 472. —
er. f. 1869, 1097 u. f.

feld'schen Sätze knüpft noch Fr. Mohr (1) einige Darlegungen und erklärt: „Was Brefeld pflanzenphysiologische Untersuchungen nennt, sind bloße Behauptungen ohne Unterlage und ohne Kenntniss dessen, was schon dagewesen ist.“

Dumas (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Alkoholgährung* ausführlich mitgetheilt.

Nach Versuchen von Wartha (4) über *Alkoholgährung* nimmt in den ersten Stunden der Alkohol regelmässig zu und der Zucker ab; bald steigt die Temperatur auf 33°. Die Fermentzellen vermehren sich rasch, nehmen dann ab und verschwinden allmählich. Während dieser Periode bleibt die Alkoholmenge stationär, aber gleichzeitig werden merkliche Zuckermengen durch die Zellen verbraucht. Durch den Einfluss von Diastase auf *Dextrin* wurden in der Gummilösung nie mehr als 42 Proc. Zucker erhalten.

L. Pasteur (5) hat eine gährende Flüssigkeit hergestellt durch Auflösen von reinstem Candiszucker unter Zusatz von etwas Hefenasche und einem Ammoniaksalze, sowie einer so zu sagen unwägbaren Spur reiner Hefe. Es hatte sich eine beträchtliche Menge *Hefe* gebildet, die ihren Stickstoff, Phosphor und Schwefel nur aus den mineralischen Substanzen gezogen haben konnte, während der Zucker seinem vollständigen Verschwinden entgegen ging, ohne eine andere als Alkoholgährung zu erleiden. Hiernach stehen die Ernährung und Lebensvorgänge der Hefe und der Verlauf der *Alkoholgährung* in enger Wechselbeziehung. — Nach A. Trécul (6) beweist dieser Versuch nichts gegen die spontane Bildung von Hefe, noch auch gegen die Umwandlung der letzteren in *Penicillium*, wofür unter obwaltenden Verhältnissen die Bedingungen nicht gegeben gewesen seien.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1421. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 57 bis 108. — (3) Jahresber. f. 1872, 855. — (4) N. Arch. ph. nat. 51, 168; Chem. Centr. 1874, 758. — (5) Compt. rend. 78, 218 bis 217; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 121. — (6) Compt. rend. 78, 217.

ch Beobachtungen von E. Reich
 er *Milchzucker* durch Hefe in alk
 . erklärt das heiße Klima die
 e Gährung der *Stutenmilch* zur
 des Kumys, und ergiebt sich
 undwirthen öfter beobachteten (
 Abkühlung und Aufbewahrung in
 lten der alkoholischen Gährungs-
 ischungen, wie Brodteich, Hefe
 keiten, eingebracht werden könn
 Lechartier und F. Bellamy
 er *Früchte* Versuche angestellt
 Feigen, Citronen, Kirsch- und St
 id Gerste, ferner mit Rüben und
 hört mit Ablösung der Frucht, de
 r Pflanze das Leben in den Ze
 bei Abschluß der Luft fort unter
 zeugung von Alkohol und Kohlen
 ; der Kohlensäure aufhört ist aus
 lle erloschen. Die Früchte, San
 och unbestimmt lange in diesem
 verharren, wenn sich kein Ferm

Bouchardat (3) fand in den
ärkmehlfabriken sowie in den f
 der Milch- und *Buttersäuregähru*
 , *normalen Propylalkohol*, welc
 ssäure lieferte, und *Butylalkohol*;
 , da bei der Oxydation kein Ace
 Hüfner (4) hat Seine (5) Unt
Fermente und ihre Wirkungen fo
 tstehende Resultate der bis jets

Arch. Pharm. [3] 5, 210. — (2) Compt.
 ; im Ausz. Chem. Centr. 1874, 768. —
 pr. Chem. [2] 10, 1 bis 28. — (5) J

folgende zwei Punkte hervor : 1) daß es in der That möglich ist, ungeformte Fermente unbehelligt durch lebendige niedere Organismen wirken zu lassen, und 2) daß, wenn nicht sämtliche, so doch ein großer Theil der im Darne höherer Thiere auftretenden Kohlensäure einem anderen Prozesse seinen Ursprung verdankt, als die brennbaren Gase Wasserstoff und Grubengas.

M. Traube (1), welcher (2) früher die *Wirkung der Hefe* und ähnlicher *Fermente* durch ihre Anziehung zum Sauerstoff erklärt hatte, fand die Vermuthung, daß auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoff begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung wie Hefe auf den Zucker müßten ausüben können, durch die Beobachtung bestätigt, daß *Platinmohr* bei 150 bis 160° *Zucker* in wässriger Lösung spaltet, unter Bildung einerseits von reiner Kohlensäure und andererseits eines flüchtigen, an Essigäther erinnernden Körpers.

Nach J. Duval (3) sind fertige *Fermente* niemals in der Luft beobachtet worden. Es sind immer nur Keime, wie Pilzsporen im Luftstaube oder Zellen niederer Algen, welche sich in gewissen Medien zu Fermenten entwickeln, deren Art eben von der Beschaffenheit der Medien bedingt wird, so daß weiter ein Ferment in ein anderes umgewandelt werden kann durch geeignete Abänderung des Mediums.

P. Schützenberger (4) bekam durch Auskochen von frischer Hefe, welche 29 bis 30 Proc. Trockensubstanz enthielt, mit Wasser einen unlöslichen Rückstand von 20 bis 21.5 Proc. Nachdem die nämliche, vorher mit kaltem Wasser gewaschene *Hefe* in Wasser vertheilt und 12 bis 15 Stunden bei 35 bis 40° darin verblieben war, wurden 17 bis 18 Proc. an siedendes Wasser abgegeben und der unlösliche bei 100° getrocknete Rückstand betrug 12.5 bis 13 Proc. Während der Digestion fand eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 115; N. Arch. ph. nat. 49, 141. —

(2) Jahresber. f. 1858, 227. — (3) Compt. rend. 39, 1160 u. früher Compt. rend. 33, 1027. — (4) Compt. rend. 38, 493; ausführlich Bull. soc. chim. [2] 31, 204 bis 212.

e und regelmäße
holischen Gähru
1 Beendigung de
uligen Verände
beträchtliche Me
(Arabin), welch
elt wurde; 3) 1
haltige Substan
anin, *Hypoxanti*
en blieb ein t
on süßlichem
ben Hefe enthält
rirten Hefe. —
frühere diesbe
ch, daß das v
terscheide. — S
it von Bécha
nin, Xanthin, S

Hoffmann (4)
über *Fermentp*
assi (5) hat mi
ope frei von O
diesen zugeschn
terem Schütteln
ihalt in erfreul
lebendem Zust
r glaubt, daß c
r mit eingeschle
t Sauerstoff ab
Körpern anstel

ompt. rend. 78, 64
698. — (4) Chem
) Gazz. chim. ital.

W. Thomson (1) führt die *Zersetzung der Eier* (2) bei unverletzter Schale auf drei Ursachen zurück : 1) Zersetzung durch faulige Zellen; sie beginnt im Dotter, die Dottermasse mischt sich allmählich mit dem Eiweiß, der ganze Inhalt des Eies nimmt einen fauligen Geruch an, Kohlensäure und Leuchtgas scheinen diesen Zersetzungsproceß verhindern oder doch verzögern zu können, Sauerstoff beschleunigt ihn und wird in Kohlensäure umgewandelt. 2) Zersetzung durch Vibrionen. Die Keime der Vibrionen wurden in frischen Eiern niemals von Thomson gefunden, sie gelangen aus der Luft in das Innere, wenn die Schale naß wird, trocken aufbewahrte Eier zeigen diese Art der Zersetzung nicht. Kohlensäure und Leuchtgas verhindern auch diese Art der Zersetzung, während Sauerstoff sie begünstigt und dabei in Kohlensäure übergeht. 3) Zersetzung durch Pilze. Diese Art der Zersetzung ist durch die Spuren von *Penicillium glaucum* eingeleitet, welche sich an den trockenen Schalen festsetzen und nach innen Fäden entsenden, die dann die ganze innere Masse durchwachsen und zu einer festen, dem coagulirten Ei ähnlichen Masse umwandeln. Kohlensäure verhindert diese Art der Zersetzung, Sauerstoff begünstigt sie dagegen.

Jul. Ziegler (3) fand, daß *Ameisensäure*, nicht aber deren Salze, schon in äußerst geringer Menge die Gährung hindert.

(1) Chem. News 30, 159. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 884. — (3) Ber. der Senckenbergischen naturforsch. Ges. in Frankfurt a. M. 1874 u. 1875, S. 364.



Analytische

Allgemein

J. L. Smith (1) hat einige Erfahrungen mit Platingefäßen gemacht. Er hält es für nutzlos, genaugenommen findet, daß Platingefäße auf Platinblechen zu halten, welche bei den gewöhnlichen Versuchen genaugenommen werden kann; Er benutzt zum Kochen Platingefäße und bei gewogenen Filtern eine bei der Wägung als Gewicht. Auch Ch. W. Folkhard (2) hält es für nutzlos, da ohne die Berücksichtigung der Temperatur, wie die Verschiedenheiten von mehreren Zehnteilen. R. Procter (3) hat über die Beobachtungsfehler und die Ursache, so wie über deren Correction geschrieben.

P. Truchot (4) macht aufmerksam, daß beim Kochen

(1) Am. Chemist 5, 212. — (2) Ch. 255. — (3) Compt. rend. 70, 141.

fälschen Bestandtheile des Glases aufgelöst werden. Nach Seiner Angabe soll das besonders bei dem aus Deutschland bezogenen Glase, dagegen kaum merkbar bei französischen Glaswaaren der Fall sein.

A. Hilger (1) verfährt bei dem Nachweis der Verbindungen von *Phosphorsäure* und *Oxalsäure mit Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Eisen* in dem Schwefelammonium oder Ammoniakniederschlag der qualitativen Analyse in folgender Weise. Die salzs. oder Königswasserlösung des Niederschlags wird nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen vor Allem in zwei getrennten Portionen auf Phosphorsäure mit molybdäns. Ammoniak und auf Oxalsäure mit essigs. Natron im Ueberschuß geprüft. Der Rest der sauren Lösung des Schwefelammoniumniederschlags wird mit überschüssigem Alkali versetzt, der erhaltene Niederschlag in Salzsäure gelöst, während die alkalische Lösung in bekannter Weise auf Zink, Chrom und Thonerde u. s. w. geprüft wird; die saure Lösung wird mit Chlorammonium und Ammoniak gefällt, der Niederschlag, wenn seltenere Erden und Uran zugegen sind, noch mit kohlens. Ammoniak behandelt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nun auf Phosphate und Oxalate, so wie auf Eisen in folgender Weise geprüft: 1) ein kleiner Theil wird zur Prüfung auf Eisen mit Ferrocyankalium oder Rhodankalium versetzt; 2) ein zweiter Theil wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfat versetzt, um Baryum und Strontium abzuscheiden; 3) der dritte und größte Theil wird zunächst mit essigs. Natron versetzt, wodurch Calciumoxalat und Eisenphosphat abgeschieden werden, das Filtrat zur Ausfällung des an Phosphorsäure gebundenen Kalks mit oxals. Ammoniak versetzt und endlich das Filtrat hiervon, welches noch die an Phosphorsäure gebundene Magnesia neben Eisen, das nicht an Phosphorsäure gebunden war, enthält, nach vorherigem Zusatz von überschüssiger Weinsäure mit Ammoniaküberschuß versetzt, wobei Magnesia als

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 133; Am. Chemist 5, 221.

phosphors. Ammonmagnesia frei von
Dieses Verfahren hat vor Allem
am Anfang über die Gegenw
ten unterrichtet wird und außerd
ung der Phosphorsäure nicht nö
aufmerksam, daß bei Gegenwar
xyd durch Kalihydrat Chromo
en wird, daß bei Gegenwart von
durch Kalilauge so wie durch C
k phosphors. Eisen gefällt wird
steren Falle kein Kalk, Strontian
wird, sondern in das Filtrat übe
hen ist; daß ferner die Absche
durch essigs. Natron dann nie
xyd der Phosphorsäure gegenü
sich Ferriacetat bildet, in wel
ist.

. Reichardt (1) empfiehlt die
chemischen Analyse zur Umwa
yd, zur Lösung von Schwefel
kupferkies, Fahlerz, Zinnober,
alpina (2) dasselbe zur Nachwe
an der Stelle von unterchlorigs.
. Schlagdenhauffen (3) ben
tzens auf Alkalien und deren C
ng von Alkaloiden. Ein Wass
oder die Bicarbonate von Kalk
giebt mit wenig Pyrogallussäure
en einen reichlichen schwarzen
e haben gleichfalls die Eigense
gefärbte Flüssigkeiten zu geben,
auflösung einen schwarzen Nied

Arch. Pharm. [3] 5, 1. — (2) Arch. Ph
a. [3] 4, 772 aus l'Union pharmaceutiqu

nutzt daher eine Lösung von Quecksilberchlorid und Pyrogallussäure in Alkohol als ein sehr empfindliches Reagens zur Unterscheidung der Pflanzenbasen von den ihnen ähnlichen Bitterstoffen, Glycosiden u. s. w. Das Quecksilberchlorid läßt sich auch durch Eisenchlorid ersetzen. Eine Lösung von 0.5 g Pyrogallussäure in 5 cbcm Wasser und 5 cbcm Alkohol mit 0.0001 g Eisenchlorid versetzt, färbt die Krystalle der organischen Basen blau, während die Glycoside unverändert bleiben. Auch eine Lösung von Kupferchlorid und Pyrogallussäure giebt ähnliche Resultate.

E. Bohlig (1) hat eine einfache Methode der maßanalytischen Bestimmung der löslichen Salze der *Schwefelsäure und des Chlors* mitgeteilt, welche auf dem Princip der Alkalimetrie beruht und sich auf die Thatfachen gründet, daß die schwefels. Alkalien bei Gegenwart von Kohlensäure durch Baryumcarbonat vollständig in Baryumsulfat und Alkalicarbonat übergeführt werden und daß die Chlortüre der Alkalimetalle mit Ausnahme des Ammoniums durch Silbercarbonat außerordentlich leicht eine analoge Umsetzung erleiden. Die so erhaltenen alkalischen Carbonate können dann leicht mittelst einer Normalsäure auf bekannte Weise titirt werden. Diese Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors soll, nach Entfernung etwa vorhandener Schwermetalle, ferner der Oxalsäure und der Phosphorsäure, überall anwendbar sein, namentlich soll sie sich bei der Analyse von Pottasche und Soda besonders praktisch bewährt haben.

F. Stolba (2) empfiehlt bei der Mohr'schen *Chlorbestimmung* statt des neutralen chroms. Kali's, das man selten chlorfrei erhalten kann, *chroms. Kalk-Kali* anzuwenden. Man erhält das letztere leicht, wenn man zu der heißen Lösung von Kaliumbichromat in 8 Thl. Wasser chlorfreies Kalkhydrat so lange hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen

(1) Arch. Pharm. [8] 4, 122. — (2) Dingl. pol. J. 211, 266; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 65.

hat. Den überschüssigen Kalk entfernt langsames Abdampfen oder durch Einleiten

A. R. Leeds (1) hat das von Schöbeim Titrieren vorgeschlagene Alizarin gegenwendbarkeit geprüft und dasselbe aufgefunden.

Berthelot (3) giebt an, daß die Chamäleonlösung von den vielen in Vorversuchen nur die Oxalsäure als die einzige, verwendende Verbindung angewendet werden kann.

Auch J. R. McD. Irby (4) findet, daß von feinem Eisendraht zur Titerstellung in Folge seines Kohlenstoffgehalts leicht hohe Resultate erhalten werden.

F. Stolba (5) empfiehlt zur Darstellung dieselbe in einer siedenden, 10- bis 15proz. und unter beständigem Umrühren erkaltend, dem Absaugen der Mutterlauge von dem Niederschlag, braucht man dieselben nur aus destillirtem Wasser zu präparieren, um ein ganz reines Product zu erhalten.

J. N. Lockyer und W. Chandler haben beobachtet, daß sich mit Hilfe des Spectroscops Unterschiede in der Zusammensetzung gewisser Salze zeigen lassen, wenn das Bild eines elektrischen Lichts zwischen einer festen Elektrode und einer Glaslegirung überspringt, mittelst einer Linse in einen Spectralapparat geworfen wird, und das Verhalten zu einer Ermittlung der Zusammensetzung zu benutzen.

Auch A. E. Outerbridge (7) hat sich

(1) Am. Chemist 4, 333. — (2) Jahresber. f. Chem. [2] 31, 58. — (3) Chem. News 30, 143. — 1874, 50. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 440. — Soc. of London 31, 507. — (5) Ebend. and Proc.

mit Versuchen beschäftigt, ist aber gleichfalls noch zu keiner brauchbaren Methode gelangt.

E. J. Maumené (1) schlägt vor, um die Ungenauigkeit bei der *Bestimmung von Metalloxyden*, welche dadurch entsteht, daß bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Oxydationsstufen sich bilden können, zu vermeiden, die Metalle nicht in der Form von Oxyden zu wägen, sondern diese durch vorsichtiges Erhitzen mit einem kleinen Ueberschuß von Schwefelsäure in schwefels. Salze überzuführen. Den kleinen Fehler, welcher durch Wasseranziehung des Sulfats beim Wägen vorkommen kann, umgeht man nach Ihm vollständig, wenn man in den noch heißen Tiegel eine abgewogene Menge Paraffin- oder Stearinsäure hineinbringt, welches schmilzt und den Inhalt des Tiegels vollkommen gegen die Feuchtigkeit der Luft schützt.

W. Müller (2) benutzt die von Ihm früher (3) gefundene Thatsache, daß die Reduction der Oxyde von Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in einer gewissen Abhängigkeit zur Temperatur steht, insofern von einem gewissen Wärmegrad an aufwärts jedes Oxyd eine bestimmte Temperatur zur Reduction bedarf, um in einem Gemenge mehrerer *Oxyde* die einzelnen Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. Er hat dabei gefunden, daß bei sämtlichen Oxyden nach einiger Zeit die Reduction beträchtlich abgeschwächt wird, so daß zur vollständigen Reduction eine sehr lange Zeit (20 bis 40 Stunden) in Anspruch genommen wird. Eine Erscheinung, welche mit der von L. Bell (4) bei der Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd gemachten Beobachtung, so wie mit der Schwierigkeit, das Ende der Reduction von Metallchloriden durch Wasserstoff herbeizuführen, verwandt ist. Diese Abschwächung des Reductionsprocesses hat nach Ihm seine Ursache weder in einer moleku-

(1) Compt. rend. 79, 179. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1515; Pogg. Ann. 153, 321. — (3) Jahresber. f. 1869, 252. — (4) Jahresber. f. 1871, 265.

g des Oxyds,
h in dem dem
l, sondern, wie
Entfernung v
wegung benach
Elemente er
wert. Eine erl
zyde findet je
uspunkte statt
uteter Weise r
eanalysen, wel
und Ag_2O ; Ca
 ZnO und SnO_2
 CdO und ZnO
 Ag_2O und Fe_2
 O_3 , Fe_2O_3 und
erden.
chten (1) mac
alyse krystalli
Er : 1) mikros
mit Zuhülfenah
n Stücken an
en, wobei auf
men ist; 3) V
eile des Gest
Wege; 4) sc
rials für die c
ng und Trenn
wöhnlichen M
grooskopische W
hemisch gebund
d Wägen im
Aufschließen

Fällen mit molybdäns. Ammoniak, das in Salzsäure lösliche *Eisenoxydul* durch Lösen der Substanz in Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, das in Salzsäure unlösliche Eisenoxydul durch Lösen in concentrirter Flusssäure im Kohlensäurestrom und Titiren mit Chamäleon bestimmt. Er macht noch darauf aufmerksam, daß die getrennte Analyse des in Salzsäure unlöslichen und des darin löslichen Theiles keine besseren Aufschüsse gewährt, als die Bauschanalyse selbst, und räth, unter allen Umständen die Mühe sich nicht verdriessen zu lassen, mit Loupe und Pincette die Gemengtheile zu Einzelanalysen zu sondern. Nur bei sehr feinkörnigen Gesteinen sei der Weg der Partialanalyse des durch Salzsäure zersetzbaren und des dadurch unzersetzten Theiles einzuschlagen. Er führt dann noch den dabei zu verfolgenden Gang kurz an, empfiehlt zur Bestimmung von Eisen und Thonerde die Titration mit Chamäleon und giebt noch einige andere Fingerzeige, auf die hier nur verwiesen werden kann.

C. C. Stanford (1) wendet sich in einem Aufsatze : „On commercial Analyses“ gegen den in England aufgetretenen Uebelstand, daß die Analysen öffentlich angestellter Chemiker bei einer und derselben Probe oft Differenzen von mehreren Procenten ergeben, so wie gegen den Mißbrauch, der mit den Analysen solcher „high and low chemists“ getrieben wird. Er glaubt, daß nur die Einführung bestimmter, durch Vereinbarung festgesetzter Methoden dieser Calamität abhelfen kann. In den „Chemical News“ entspinnt sich eine lange Debatte über diesen Gegenstand (2).

A. G. Pouchet (3) giebt in mehreren Abhandlungen einen Ueberblick über die bei der Analyse von Industrieproducten, hauptsächlich bei der Bestimmung der *schwefligen Säure* in Gasgemischen, der *Schwefelsäure* und ihrer Verunreinigungen,

(1) Chem. News 39, 190. — (2) Chem. News 39, 204, 215, 228, 249, 261, 280; 30, 71, 106, 107, 216, 294 u. s. w. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 872, 945, 1061 u. 1189.

Phosphorsäure und des *Braunsteins* an
e jedoch neue anzuführen.

W. Knop (1) hat eine Methode zu
m veröffentlicht, welche hauptsächlich
tererden erforderlichen Unterlagen lief
führliche Abhandlung kann hier nur v

R. H. Loughbridge (2) hat über
Stärke der bei *Bodenanalysen* zum A
ssäure und die Zeitdauer der Digesti
gezogenen löslichen Bestandtheile hat,
estellt und gefunden, daß bei Anwen
5 spec. Gew. die Menge des unlösli
des die geringste ist, daß bei Anwend
re namentlich mehr Kieselsäure und
ben, immerhin aber ist die Wirkung d
eutend kräftiger, als wie die einer s

1.160 spec. Gew. Was den Einfluß
Er gefunden, daß die Menge der
hat bis zum fünften Tage, von da an
tend zunimmt und daß auch hier wieder
Kali den größten Widerstand entgeg
k und Magnesia werden durch eint
ständig gelöst, so daß es scheint, als
s als Carbonate, sondern auch als S
en sind.

E. W. Hilgard (3) theilt Seine I
lammanalyse der Boden und Thone n
physikalische Beschaffenheit der Act
rwer u. s. w.“ auf genauere Weise
lammapparat unterscheidet sich von d
ebenen, der aus einem engen konis
eht, durch welches ein regulirbarer

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 88. — (2) f
ill. Am. J. [3] 8, 333 (October 1873).

hauptsächlich dadurch, daß die Röhren nicht konisch, sondern cylindrisch sind. Es ist dies nothwendig, weil in dem konischen Rohr stets Rückströmungen stattfinden, welche eine befriedigende Scheidung des Bodens in verschiedene feine Sedimente unmöglich machen. Er beschreibt dann noch die dem Schlammverfahren vorhergehende Präparation des Bodens, so wie die Eigenschaften des reinen Thons und der anderen Sedimente, namentlich in Bezug auf ihren hydraulischen Werth. In Betreff der näheren Details muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

H. Endemann (1) richtet sich gegen eine von H. Wurtz (2) bei Gelegenheit Seiner Wasseranalysen des Passaicflusses zur *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs* angewandte Methode, sowie gegen die von Demselben aufgestellte Behauptung, daß es nicht möglich sei, durch Kochen allein jede Spur von Sauerstoff auszutreiben, sondern daß man zu diesem Ende Kohlensäure hindurchleiten müsse. Diese Methode, welche darin besteht, daß man die durch Pyrogallussäure und kohlens. Natron in einer bestimmten Menge Wasser hervorgebrachte Färbung mit derjenigen vergleicht, welche in luftfreiem destillirtem Wasser unter Zusatz derselben Reagentien durch eine titrirte Chamäleonlösung entsteht, soll deshalb fehlerhaft sein, weil man die Wirkung des freien Sauerstoffs mit der der Permanganatlösung nicht vergleichen könne, indem die letztere auch noch oxydirend auf die bei der Reaction entstehenden organischen Substanzen, Kohlenoxyd u. s. w. einwirke. In Bezug auf die Behauptung, daß durch Kochen das Wasser nicht vollständig von Luft befreit werden könne, theilt Er einen einfachen Versuch mit, welcher zeigt, daß schon 3 Minuten langes Kochen genügt, um voll-

(1) Am. Chemist 5, 9. — (2) Jahresber. f. 1873, 1285.

sauerstofffreies Wasser zu erhalten in einer Erwiderung nun als unbegründet zurück zu erkennen, daß das Titer der Ozon bestimmtem Sauerstoffgehalt Kommasi (2) schlägt zur Bestimmung der *Untersalpetersäure* vor, das einmal direct durch eine Norm und ein anderes Mal zur Zerstörung durch schwarze oder Manganhyperoxyd in die Normalferrocyankaliumlösung immerer hat in dem „Deutsche“ eine kurze Anleitung zu dem mitgetheilt. Bei dem zum Titration auf organische Substanzen, von der größten Wichtigkeit der Methoden noch keine brauchbare Sicherheit auf den Grad der Stoffen schließen ließe, die Zersetzungsproducte oder nachzuweisen. Diese indirecte Methode Chlors, Schwefelsäure, salpetrische Säure und Ammoniak. Die Methode hatte jedoch selten ein Urtheil über ammoniakfrei und dennoch salpetersäure sein und umgekehrt; in aus großer Tiefe stammend Wasser der Städte verdanke gilt dem Eindringen der Abflüsse dieselbe Ursache liege auch salpetersäure- und immer einem hohen Grad. Von den speciellen Methoden

fung auf salpetrige und Salpetersäure, sowie auf unzersetzte fäulnisfähige stickstoffhaltige Stoffe Erwähnung finden. Zur Prüfung auf *salpetrige Säure* werden 500 cbcm Wasser mit 1 cbcm concentrirter Stärkekleister, einem Körnchen Jodkalium und einer Messerspitze Zinkstaub und schliesslich mit verdünnter Essigsäure (1.04 spec. Gew.) bis zur stark sauren Reaction versetzt. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt sofort eine Bläuung ein, deren Intensität der Menge der vorhandenen Säure entspricht. Eine andere Säure als Essigsäure darf nicht angewandt werden, indem durch Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure oder durch Bildung von freiem Chlor eine Bläuung der Jodkaliumstärke eintreten könnte. Diese Prüfung muß immer der Prüfung auf *Salpetersäure* vorangehen; blieb sie ohne Resultat, so kann dieselbe Menge Wasser durch einfachen Zusatz von Schwefelsäure auf Salpetersäure geprüft werden; ist schon eine Reaction durch Zusatz von Essigsäure eingetreten, so kann man an der verstärkten Bläuung nach dem Zusatz der Schwefelsäure das Vorhandensein von Salpetersäure erkennen. Die Prüfung auf *unverweste* resp. *unzersetzte fäulnisfähige stickstoffhaltige Bestandtheile* geschieht am besten durch Destillation des Wassers mit Aetzkali und Auffangen des durch einen Kühler condensirten Destillats über Nessler'schem Reagens in einem Cylinder, in welchem die äussere Luft nur durch eine Schichte Schwefelsäure gelangen kann. Das Auftreten von Ammoniak des vorher ammoniakfrei gefundenen Wassers deutet auf solche leicht zersetzliche organische Substanzen hin.

Bischoff (1) hat die Methode der *Wasseranalyse* von Frankland und Armstrong (2) einer genauen Prüfung unterworfen und gefunden, daß wenn das Wasser in einer verhältnismässig kurzen Zeit verdampft wird, eine grössere Menge von Stickstoff erhalten wird, als wenn die Verdampfung bei einer niederen Temperatur mehrere Tage in Anspruch nimmt. Er

(1) Chem. News **39**, 78. — (2) Jahresber. f. 1868, 889.

erklärt dies dadurch, daß durch Gährungsänderung der stickstoffhaltenden organischen

Ferd. Fischer (1) giebt eine vollständige Literatur über die Bestimmung der *Salzwasser*. Er findet, daß die genaueste Methode die von Fresenius (2) angegebene. Kämmerer (3) unbrauchbar, weil zu ungenau, die von Trommsdorff (4), Price (5) und die von Gille (8) und Kubel (9) als unzulässig seien, weil organische Stoffe die Titration ganz verhindern können. Auch das von Haus (7), Gille (8) und Kubel (9) als Ersatzbarer Stoffe ungenügend, die vorgeschlagene Brenzgallussäure, das von E. Diphénylamin und die von Griess (12) als Ersatzsäure bieten ebenfalls keine besondere Genauigkeit, weder so empfindliche noch zuverlässigere Säure, wie die von Fresenius vorgeschlagene Essigsäure.

Derselbe (13) findet, daß die Umwandlung der *Salpetersäure* im Wasser ungenau macht, hauptsächlich den Vergleich Indigo's zuzuschreiben ist und sich durch Fällen oder durch Sublimation zur Herstellung der Titerflüssigkeit zu verwenden. Die ausführliche Beschreibung des dabei zu beobachtenden Verfahrens, sowie eine vollständige Aufzählung dieser Gegenstände an.

H. Vohl (14) bespricht die Anwendung der Lösung in unterschwefliger Natron zum

(1) Dingl. pol. J. 212, 404. — (2) Jahresber. f. 1873, 905. — (3) Jahresber. f. 1869, 626. — (4) Jahresber. f. 1861, 154. — (5) Jahresber. f. 1861, 154. — (6) Jahresber. f. 1861, 154. — (7) Jahresber. f. 1861, 154. — (8) Jahresber. f. 1861, 154. — (9) Jahresber. f. 1861, 154. — (10) Jahresber. f. 1861, 154. — (11) Jahresber. f. 1872, 890. — (12) Jahresber. f. 1872, 890. — (13) Dingl. pol. J. 212, 423. — (14) Arch. Ph.

Stoffe im Trinkwasser u. s. w. und wendet sich besonders gegen eine von Finkelnburg in einer Sitzung vom 1. Dec. 1873 der „rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn“ gemachte Behauptung, daß mittelst dieses Reagens nicht allein das Vorhandensein excrementeller Infectionen, sondern auch die Qualität derselben zu erkennen sei. Nach Seinen Versuchen ist, wie auch schon Fleck (1) fand, die alkalische Silberlösung nicht allein sehr unempfindlich, sondern der Verlauf der Reaction ist auch bei allen organischen Substanzen ganz gleich, so daß man nicht im Stande ist, die einzelnen Substanzen von einander zu unterscheiden (2).

R. Fresenius (3) hat die in Seiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 822 angegebene Methode zur Bestimmung des *Schwefels im Roheisen* in der Weise abgeändert, daß er die Lösung des Eisens in einer Wasserstoffatmosphäre vornimmt, da Er beobachtet hat, daß bei längerem Hindurchleiten von Luft das in der alkalischen Bleilösung suspendirte Schwefelblei sich oxydirt und löst. — J. Moffat Johnston (4) hat die alkalische Bleilösung durch eine Lösung von Brom in Salzsäure ersetzt, um den Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelsäure überzuführen und ist dabei zu ganz befriedigenden Resultaten gelangt. — Th. M. Drown (5) wendet zu demselben Zweck eine Lösung von übermangans. Kali (1 : 200) an und läßt das entweichende Gas durch mindestens drei mit der Chamäleonlösung gefüllte Flaschen hindurchstreichen. Die angeführten Probeanalysen sprechen für die Brauchbarkeit dieser Methode.

A. Eschka (6) bestimmt den *Schwefelgehalt der Mineralkohlen und Coaks* in der Weise, daß er 1 g der fein zerriebenen Substanz mit 1 g gebrannter Magnesia und 0.5 g Natriumcarbonat innig mengt und bis zum Verbranntsein der Kohle im

(1) Jahresber. f. 1871, 877. — (2) Eine Erwiderung von Finkelnburg findet sich Arch. Pharm. [3] 5, 205. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 89. — (4) Ebendas. — (5) Am. Chemist 4, 428; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 343; Chem. News 33, 201. — (6) Dingl. pol. J. 323, 408; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 344.

Tiegel erhitzt, hierauf das erkaltete Salpeters. Ammoniak innig verdünntem Tiegel erhitzt. Das Pulver in Wasser und Salzsäure gelöst; Chlorbaryum gefällt. Auch die Natron gemengten Kohle in eine Lösung liefert gute Resultate.

F. K. Stock (1) mischt zur Bestimmung gepulverte Kohle mit gleichen Theilen einer Zinkkapsel von 9 cm Durchmesser.

Ganze mit Wasser zu einem dünnen Brei, welchen der Kohle in vollkommenem Gleichgewicht sich befindet. Die Masse wird in einer auf einer dicken Eisenplatte stehenden Muffel zur Verbrennung der organischen Substanz durch Erhitzen mit Ammoniumnitrat versetzt und abgeraucht erhitzt, dann in verdünnter Salpetersäure in bekannter Weise mit Wasser gelöst. Yardley (2) hat die Methode, die Schwefelrückstände durch Ausziehen mit Wasser zu reinigen, nicht sehr genau gefunden, wenn demselben beigemengt sind; es scheint, wie es bei der Oxydation der Kohle der Schwefel in kleinen Kügelchen durch Ausziehen mit Schwefelsäure

Sägemehl u. s. w. zu reinigen. Larrigou (3) hat über die Natur der Schwefelquellen vorkommenden Schwefelwasserstoff angestellt und gefunden, dass derselbe in verschiedenen Arten vorkommt und dass der Schwefelwasserstoff häufiger annehmen

Chem. News 30, 211. — (2) Chem. News 30, 195; Compt. rend. 70, 487.

zu geschehen pflegte. Sein Verfahren zur Bestimmung der verschiedenen Verbindungsformen des *Schwefels* ist folgendes. Er bestimmt : 1) die Gesamtmenge des als Schwefelwasserstoff, Sulfür, Hyposulfit und Sulfit enthaltenen Schwefels wie üblich durch Titration mit Jodlösung; 2) den als Schwefelwasserstoff, Sulfhydrat oder Sulfür enthaltenen Schwefel durch Fällen mit salpeters. Silberoxyd oder einem Bleisalz; aus der Differenz der beiden Bestimmungen läßt sich der als Hyposulfit oder Sulfit enthaltene Schwefel berechnen; 3) den freien Schwefelwasserstoff und das alkalische Sulfhydrat durch Messen der bei der Entschwefelung des Wassers mit kohlens. Blei auftretenden Kohlensäure. Die Differenz zwischen 3 und 2 giebt dann den als Mono- oder Polysulfür enthaltenen Schwefel, da diese beim Behandeln mit kohlens. Blei keine Kohlensäure entwickeln. Der freie Schwefelwasserstoff und das Sulfhydrat läßt sich auch durch alkalimetrische Bestimmung der bei der Digestion des Schwefelwassers mit schwefels. Blei entstehenden freien Schwefelsäure ermitteln.

Schlagdenhauffen (1) hat die Methode von Garrigou (2) zur Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs, der alkalischen Sulfüre und Hyposulfite* in Mineralwassern u. s. w. in der Weise modificirt, daß Er zunächst den gesammten Schwefel durch Titration mit Jodlösung oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wodurch entgegen den Angaben von Fordos und Gélis (3) und Péan de St. Gilles (4) die Sulfüre und Hyposulfite vollständig zu Schwefelsäure oxydirt werden, bestimmt, hierauf den Schwefelwasserstoff und die Sulfüre allein das eine Mal durch eine titrirte ammoniakalische Silberlösung, das andere Mal durch eine titrirte Cadmiumsulfatlösung ermittelt. Er glaubt dadurch zwei Gleichungen zu erhalten, aus denen sich die unbekannten Quantitäten Schwefelwasserstoff und Sulfür berechnen ließen (5).

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 16. — (2) Jahresber. f. 1869, 851. — (3) Jahresber. f. 1859, 746. — (4) Jahresber. f. 1858, 581. — (5) Es ist leicht einzusehen, daß diese Annahme auf einer Täuschung beruht, da die bei den

A. Hilger und v. Gerichten (1) haben beobachtet, daß *selenige Säure* bei Gegenwart von Chlorammonium durch Magnesiasalz und Ammoniak nach längerem Stehen oder beim heftigen Schütteln vollständig ausgefällt wird, unter Bildung eines krystallinischen Niederschlags, der unter dem Mikroskop mit den Krystallen der phosphors. Ammonmagnesia die größte Aehnlichkeit besitzt. Der Niederschlag besteht aus selenigs. Ammonmagnesia und läßt sich dieses Verhalten benutzen, um selenige Säure von Selensäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Tellursäure zu trennen. Auch die *tellurige Säure* wird durch Magnesiasalz und Ammoniak vollständig ausgefällt, nur mit dem Unterschied, daß der Niederschlag keine krystallinische Beschaffenheit besitzt.

Ulex (2) nimmt bei der Bestimmung des *Jods* im Kupferjodür das Austreiben desselben mittelst Eisenchlorid und Auffangen in einer Jodkaliumlösung in einem Apparate vor, welcher während des Kochens das Hindurchsaugen von Luft gestattet, wodurch die Operation sehr beschleunigt wird; oder Er zersetzt

beiden Bestimmungen verbrauchten Quantitäten Silber- und Cadmiumlösung in einem einfachen atomistischen Verhältniß zu einander stehen, die beiden Gleichungen mit den zwei unbekannten Größen daher keineswegs unabhängig von einander sind, sondern sich gegenseitig aus einander berechnen lassen. Schlagdenhauffen hat unter der Annahme, daß die Sulfüre und Hyposulfite als Natriumverbindungen enthalten seien, folgende Coëfficienten ausgerechnet und in die Gleichungen eingeführt :

$$1) \quad \frac{J_2}{SH_2} x + \frac{J_2}{SNa_2} y + \frac{J}{S_2O_3Na_2} z = 7.470 x + 3.256 y + 0.512 z = P_1 \text{ (verbrauchte Menge Jodlösung);}$$

$$2) \quad \frac{2 AgNO_3}{SH_2} x + \frac{2 AgNO_3}{SNa_2} y = 10 x + 4.359 y = P_2 \text{ (verbrauchte Menge Silberlösung);}$$

$$3) \quad \frac{CdSO_4}{SH_2} x + \frac{CdSO_4}{SNa_2} y = 8.285 x + 3.589 y = P_3 \text{ (verbrauchte Menge Cadmiumlösung).}$$

Von diesen Coëfficienten sind die der Gleichung 3) falsch berechnet und müssen bei Annahme des Atomgewichts $Cd = 112$ durch $6.118 x$ und $2.667 y$ ersetzt werden. Es ist möglich, daß diese falsche Berechnung Veranlassung zu dem Irrthum gegeben hat. H. — (1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 182. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 524.

das Kupferjodür mit Zinkpulver und titirt das gebildete lösliche Zinkjodür nach der Mohr'schen Methode mit Silberlösung und neutralem Kaliumchromat.

C. Rammelsberg (1) hat bei der Bestimmung von *Jod neben Chlor* durch die Fällung des ersteren als Kupferjodür sehr befriedigende Resultate erhalten.

A. Liversidge (2) schlägt zur Bestimmung des *Fluors in Fluorverbindungen* vor, die Substanz bei Gegenwart von Kieselsäure durch concentrirte Schwefelsäure zu zersetzen, das entstehende Fluorsiliciumgas in Ammoniak zu leiten, nach Beendigung der Zersetzung die Ammoniakflüssigkeit in einer Platinschale vorsichtig einzudampfen, bis die gallertige Kieselsäure ganz gelöst ist und dann durch Zufügen von Chlorkalium und Alkohol als Kieselfluorkalium zu fällen und bestimmen.

J. Seegen und J. Nowak (3) haben aufs Neue die von Märcker (4), Ritthausen (5) und Kreusler (6) gemachten Angaben, daß die Methode der *Stickstoffbestimmung* nach Will-Varrentrapp auch für die Albuminate der volumetrischen Methode an Zuverlässigkeit nicht nachstehe, einer Kritik unterzogen und halten ihren Ausspruch aufrecht, daß da, wo es sich um die Ermittlung des genauen Stickstoffgehaltes handele, wie bei Stoffwechselgleichungen, der Stickstoff der Eiweißkörper als Gas bestimmt werden müsse.

R. Böttger (7) empfiehlt das von Reichardt (8) angegebene Verfahren zur Nachweisung der *Salpetersäure* oder *Nitrate im Trinkwasser* u. s. w. mittelst Brucin.

A. Vogel (9) bemerkt dazu, daß Er bis jetzt noch keine Schwefelsäure unter den Händen gehabt habe, welche nicht schon für sich allein eine rosenrothe Färbung mit Brucin hervorge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 544; vgl. Mohr, Jahresber. f. 1873, 913. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 64 aus Chem. News 34, 226. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 460 aus Arch. der Physiologie 9, 227. — (4) Jahresber. f. 1872, 918. — (5) Jahresber. f. 1873, 915. — (6) Jahresber. f. 1873, 916. — (7) N. Rep. Pharm. 33, 120. — (8) Jahresber. f. 1871, 898. — (9) N. Rep. Pharm. 33, 264.

it habe. Er läßt es dahin gestellt sein, die allerreinste Schwefelsäure besitzt, st, die Reaction so abzuändern, daß n irte Schwefelsäure gerötheten Brucinpu auf Salpetersäure zu untersuchenden Fl dann eine deutliche Zunahme der ro ig von der durch Schwefelsäure beding einen sicheren Schluss auf die Geg itte.

P. Wagner (1) hat eine Modification ometers (2) und der damit ausgeführten geben. Statt des zur Aufnahme der z akflüssigkeit dienenden Gefäßes mit a e, oder statt eines Gefäßes mit verticaler inen kleinen, 20 cbcm fassenden, 7.5 c ruß versehenen Glaszylinder an, welc etzungsgefäßes gestellt und mit Gyps in der Wärme getrocknete Gypsoberfl · dünnen Schicht Paraffin überzogen. enen Cylinder wird die zu zersetzende ren weiteren Raum des Zersetzungsge . Natron gebracht. Dieses Zersetzun Glashabnes und eines dickwandigen len zum Messen des Stickstoffs bestim Röhren, die in einem weiten, vollstän n Cylinder sich befinden und von den i eingetheilt ist, verbunden. Die übrige Knop angegebenen entsprechend. D Reservoir dienende Gefäß enthalten W · Anilinfarbe schwach gefärbt ist. Das , damit es unter Wasser feststehe, mi beschwert, die man, bevor der kleine , auf den Boden legt. Diese Anordnu

1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 588. — (2) Jal

gefäßes macht die Operationen des Schüttelns, Eingießens und Reinigens außerordentlich bequem und gewährt noch den weiteren Vortheil, daß eine successive Vermischung beider Flüssigkeiten geschehen kann, wodurch einer stürmischen Zersetzung des Ammoniaks vorgebeugt wird. In Betreff der Menge des anzuwendenden unterbromigsauren Natrons (100 g Aetznatron, 1250 cbcm Wasser und 25 cbcm Brom) findet Er, wie schon Dietrich (1), daß 50 cbcm vollkommen genügend sind, auch bestätigt Er die von Denselben für die Absorption des Stickstoffs aufgestellte Tabelle.

J. Macagno (2) führt eine volumetrische Bestimmung der *Phosphorsäure* in der Weise aus, daß Er dieselbe als phosphormolybdäns. Ammoniak fällt, die Molybdänsäure darin durch Zink und Schwefelsäure zu Molybdänoxyd Mo_2O_3 reducirt und dieses wieder nach Entfernung des Zinks mit titrirter Chamäleonlösung oxydirt.

F. Jean (3) verfährt bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* bei Gegenwart von Kalk, Eisen, Thonerde u. s. w. in der Weise, daß Er das zu untersuchende Phosphat in starker Salpetersäure löst, die filtrirte Lösung mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt, den entstandenen Niederschlag wieder in Citronsäure löst und die Phosphorsäure mit essigs. Uran fällt (4). Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag, welcher ausgewaschen, getrocknet und geglüht 20.04 Proc. Phosphorsäure enthält. Die Gegenwart von Kalk, Eisen u. s. w. soll auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluß sein.

Ch. U. Shepard (5) bestimmt die *Phosphorsäure in Phosphaten* durch Uebergießen von 1.5 bis 2 g des feingepulverten Minerals mit Wasser und Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, Wiederverdampfen zur Trockne und Lösen in verdünnter erwärmter Salpetersäure; die salpeters. Lösung wird in zwei Theile

(1) Jahresber. f. 1866, 760. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 567. —

(3) Compt. rend. 78, 1305. — (4) Vgl. Joulie, Jahresber. f. 1873, 922. —

(5) Am. Chemist 5, 13.

Phosphorsäurebestimmung

und in der einen Hälfte die freie Ammoniak in der bekannten Weise nach dem Auswaschen in verdünnter Lösung so lange mit Salzsäure, bis ein Niederschlag bei lebhaftem Umrühren hierauf die Phosphorsäure mit M

Kolb (1) macht in einer Bemerkung über löslichen Phosphorsäure in der That die Thatsache aufmerksam, daß das Wasser, sowie die Zeitdauer der Superphosphat von wesentlicher Bedeutung für die Ausgezogenen löslichen Phosphorsäure die Einwirkung der freien Phosphorsäure 3-basisch-phosphors. Kalk zu Anfangs mit einer hinreichenden Menge und die Flüssigkeit so rasch und Filtriren zu trennen. In der Bestimmung der freien Schwefelsäure des Monocalciumphosphats, zur Behandlung der Masse mit 80 g Wasser, welche die freie Schwefelsäure als Monocalciumphosphat dagegebrannt wird. Er, daß auf diese Weise ermittelt werden könne, für die Trennung von dem Monocalciumphosphat benötigt werden müßte, daß das Glycerin mit Alkohol sich in Dicalciumphosphat gemäß der Gleichung :



so daß, wenn man auf die Bestimmung der im Superphosphat Monocalciumphosphat enthaltenen

wolle, diesem Umstand Rechnung getragen werden müsse. Bezeichnet

x die Menge der freien,

y die Menge Phosphorsäure als Monocalciumphosphat,

P die Gesamtmenge der durch Wasser ausziehbaren,

Q die Gesamtmenge der durch Alkohol ausziehbaren Phosphorsäure, so erhält man :

$$P = x + y; \quad Q = x + \frac{y}{2}$$

und daraus

$$x = 2(Q - P); \quad y = 2(P - Q).$$

Nach T. R. Ogilvie (1) kann die Bestimmung der *Phosphorsäure* als pyrophosphorsaure Magnesia nur in Verbindung mit der Molybdänsäuremethode ausgeführt werden, da ein Ueberschuß von Magnesiasalz, oxals. Ammoniak, Citronensäure, Eisenoxyd und Thonerde zu zahlreichen Irrthümern Veranlassung geben kann.

C. Schneider (2) bestätigt und empfiehlt die von Gilbert (3) angewandte Methode der Aufschliessung zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngmitteln.

W. Heintz (4) wendet sich in einer Bemerkung gegen die in dem Aufsatz „Ueber die Methoden der *Phosphorsäurebestimmung*“ von Abesser, Jani und Märcker (5) enthaltene unrichtige Auffassung Seiner (6) Mittheilung über das Verhalten der phosphors. Ammoniakmagnesia.

Sarrazin (7) kritisirt die in der Pharmacopoea germanica bei der Prüfung der *Phosphorsäure* sich vorfindende Angabe, „mit Schwefelwasserstoff gesättigt darf sie sich in einem verschlossenen Gefäße nach längerer Zeit nicht trüben“ und bemerkt, daß dieselbe keine Rücksicht auf die unter Schwefelabscheidung erfolgende Zersetzung des Schwefelwasserstoffs genommen habe und daß besonders in der concentrirten Säure

(1) Instit. 1874, 352. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 53. — (3) Jahresber. f. 1878, 921. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 14. — (5) Jahresber. f. 1878, 919. — (6) Jahresber. f. 1870, 968. — (7) Arch. Pharm. [3] 4, 441.

auch bei vollständiger Abwesenheit von A
bung eintrete.

C. Rammelsberg (1) empfiehlt zur *L*
die arsens. Ammoniakmagnesia nicht bei 10
nen, weil dieselbe, wie schon Parnell (2)
dieser Temperatur etwas Ammoniak verlie
trockneten Niederschlag, wie zuerst Levol
den nöthigen Vorsichtsmafsregeln zu glühen
nichts reducirt wird. Auch die volumetris
Arsens (der Arsensäure nach Reduction m
nach dem Uebersättigen der sauren Lösun
bonat, Zusatz von Stärkekleister und eine
soll sehr brauchbar sein.

H. Hager (3) bespricht die von der
schriebene Prüfung des *Schwefels und der*
Arsen und bemerkt dazu, dafs das Arsen ni
als Schwefelarsen, wie es die Pharmacopöe
als arsenige Säure enthalten sei, welch letzter
mit Ammoniak trotz der gleichzeitigen Anwe
nicht in Schwefelarsen übergeführt wird.
der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure
bei starkem Arsengehalt keine Fällung od
stehen.

Mayençon und Bergeret (4) benut
dung des *Arsens von Antimon*, wenn sie al
dungen im Marsh'schen Apparat entwickel
setzung des Arsenwasserstoffs durch Quecksilber



Wird das Arsenwasserstoff haltende Gas auf
chlorid getränktes Seidenpapier geleitet, so
ein citrongelber, später braungelber Fleck

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 544. — (2) Jah
(3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 546 aus Pharm. C
(4) Compt. rend. 78, 118.

stoff dagegen giebt auf ein in gleicher Weise bereitetes Papier geleitet einen dunkelgrauen Fleck. Diese Reactionen sind so ausgesprochen charakteristisch, daß sie nicht mit einander verwechselt werden können und so empfindlich, daß bei einer Flüssigkeit, die nur $\frac{1}{120000}$ arsenige Säure enthielt, der citrongelbe Fleck nach 5 Minuten und bei einem Gehalt von $\frac{1}{70,000}$ in 1 Minute zum Vorschein kam. Sie haben mittelst dieser Methode Versuche über die Absorptionsfähigkeit von Arsen und Antimonpräparaten durch den thierischen Organismus und über die Zeitdauer der vollständigen Entfernung dieser Gifte aus dem Körper Versuche angestellt, auf welche hier verwiesen werden muß.

A. Houzeau (1) hat die von Ihm (2) angegebene volumetrische Bestimmung des *Arsens* und *Antimons* ausführlich zusammengestellt.

C. Stewart (3) hebt in einer ausführlichen Abhandlung hervor, daß bei der Analyse der *Thierkohle* es nicht genüge, den Feuchtigkeits-, Kohlenstoff- und Aschengehalt zu bestimmen, sondern daß namentlich auch die Kenntniß, ob eine solche organische Substanzen Steinkohle oder ausgebrauchte Thierkohle enthalte, von größtem Werthe sei. Er empfiehlt zu diesem Zwecke theils die mikroskopische, theils die chemische Prüfung und giebt für letztere folgende Reactionen an. Eine gute Thierkohle darf beim Erhitzen in einer trockenen Proberöhre keine brennbaren Dämpfe entwickeln; der wässrige Auszug darf in der Platinschale eingedampft und erhitzt sich nicht schwärzen; mit Schwefelsäure übergossen oder mit Kalilauge gekocht darf keine schwarze oder braune Lösung entstehen.

O. Vibrans (4) führt die Bestimmung der *Kohlensäure* mittelst titrirter Barytlösung in folgender Weise aus. In das Gefäß, worin die kohlensäurehaltige Substanz zersetzt wird, paßt luftdicht ein 3-fach durchbohrter Kautschukkork; durch die

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 874. — (2) Jahresber. f. 1872, 900. — (3) Chem. News 39, 199. — (4) Arch. Pharm. [3] 5, 419.

eine Durchbohrung geht eine als Trichter zu Säure dienende, unten ausgezogene und verschlossene Röhre, welche oben durch einen Quetschhahn mit der durch die zweite Oeffnung ein bis auf den Boden reichenden Glasrohr, das mit einer concentrirten, saurehaltenden Waschflasche in Verbindung steht, verbunden ist. Die Oeffnung geht die Ableitungsröhre für das Kohlenäuregas, an welcher der mit titrirter Barytlösung versehene Absorptionsapparat, am besten ein Kugelapparat, angeschlossen ist. Eine Natronkalkröhre verbindet diesen mit einer weiteren Ausführung der Bestimmung wird, wenn stündlich hergerichtet ist, das Carbonat durch Zusetzen der Säure zersetzt und mittelst des Aspirators die Kohlenäure saure Luft langsam durch die titrirte Lösung durchgesaugt. Man läßt einige Zeit stehen, bis die Lösung des Baryumcarbonats herbeizuführen. Die Kugeln unter Abschlufs der Luft, spült mit Wasser nach und titirt den unveränderten Rest der Lösung zurück.

E. Nicholson (1) hat den von Scheibler beschriebene Apparat zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure durch vereinfacht, da er die Kautschukblase durch ein Gleichgewicht der Wassersäulen durch Heben und Senken von Glaszylindern, der durch einen langen Kautschukrohr mit einer Meßröhre verbunden ist, herstellt.

G. Krause (2) bespricht das in den chemischen Staatsfürts angewandte Verfahren der Kaliumbestimmung macht auf einige Vorsichtsmafsregeln aufmerksam, die bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid zu beobachten habe. Zunächst seien ammoniakalische Lösungen zu vermeiden, ferner müsse der Zusatz des Platinchlorids genügender sein, indem neben dem Chlorkalium auch andere Salze in Platinchloriddoppelverbindungen übergehen können.

(1) Chem. News 33, 245. — (2) Arch. Pharm. [3]

müssen; eine vorhergehende Trennung der Kalk- und Magnesiumsalze sei dagegen nicht nothwendig. Enthalten die Salze eine grössere Menge Schwefelsäure, so sei dieselbe vorher durch Chlorbaryum zu entfernen. Schliesslich bespricht Er noch die bei der Fällung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags zu beobachtenden Kunstgriffe, sowie ein Verfahren zur Wiedergewinnung des *Platins aus Rückständen* und zur Darstellung von reinem Platinchlorid.

F. Stolba (1) empfiehlt zur raschen Bestimmung der *Alkalien im Brunnen- oder Flusswasser*, ein bedeutendes Wasservolumen zur Trockne einzudampfen, den Rückstand mit Kieselfluorwasserstoffsäure und starkem Weingeist zu behandeln und die gebildeten Kieselfluoralkalien zu sammeln und auszuwaschen. Man löst dann auf dem Filter in siedendem Wasser und verwendet einen gemessenen Theil zur Titrirung mittelst Natronlauge, den Rest verdampft man zur Bestimmung des Kaliums mit saurer Platinchloridlösung. Aus der durch Titrirung ermittelten Menge Kieselfluorwasserstoffsäure und der erhaltenen Menge Kaliumplatinchlorid werden Kali und Natron berechnet.

A. Mebus (2) bestimmt in einem Gemenge von *neutralem* und *saurem kohlens. Alkali* die beiden Bestandtheile in folgender Weise. Man wägt zwei gleiche Quantitäten des Gemisches ab, und titirt in der einen das Gesamtalkali. Die Lösung des anderen Theils versetzt man mit einer dem gefundenen Titer entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge, fällt mit Chlorbaryum, filtrirt einen aliquoten Theil der Flüssigkeit ab und titirt darin das Alkali. Das Bicarbonat und der demselben äquivalente Theil des zugesetzten caustischen Natrons, sowie das ursprüngliche Monocarbonat zersetzen sich mit Chlorbaryum zu kohlens. Baryt und Chlornatrium, nur das dem Monocarbonat entsprechende caustische Natron ist im Filtrat direct titirbar.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 79. — (2) Dingl. pol. J. 213, 68.

Ed. Nicholson (1) führt Versuche *führung der schwefels. Alkalien in Chlormethode* (2) durch Glühen mit (unvollkommen gelingen soll. — Fr. C. in Folge dessen durch zahlreiche Versuche Rücksicht auf die Temperatur genommen dieser widersprechenden Angaben zu findet, daß bei möglichst niedriger Temperatur dampft, ohne auf das Alkalisulfat zu wirken der Rothglühhitze nach 14 bis 16 maliger dige Umwandlung in Chlormetall bis ausbezogen wird, und daß diese Reaction bei der Rothgluth erfolgt, dann aber wegen der Chlorids mit Verlust verbunden ist.

F. Maxwell-Lyte (4) und W. Coëfficienten an, durch deren Gebrauch die Analysen von gemengten *Kalium- und* sehr erleichtert wird.

W. Tate (6), R. J. Tinnismonds (8) geben einfache Methoden anstimmung der Bestandtheile des *rohen* Technik eignen und machen darauf auf der Methode verschiedene Resultate mit Probe erhalten werden können.

P. Truchot (9) bedient sich zur qualitativen von *Lithium* des Spectralapparats, indem Dauer der Lithionlinie vergleicht, welcher der zu untersuchenden und Normallithionium Gehalt hervorbringen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 54 aus C
(2) Jahresber. f. 1852, 714. — (3) Zeitschr. an
(4) Chem. News 22, 159. — (5) Chem. News 24
22, 144 u. 216. — (7) Chem. News 22, 164 u
22, 185 u. 229. — (9) Compt. rend. 78, 10:
1874, 814.

R. Godeffroy (1) empfiehlt das *Antimonchlorür als Reagens auf Cäsiumverbindungen*. Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Cäsiumsalzes mit Antimonchlorür und Salzsäure, so entsteht augenblicklich ein weißer Niederschlag, der mit Salzsäure gewaschen, in salzsäurehaltigem Wasser aber vollkommen gelöst werden kann. Man hat darauf zu achten, daß die Flüssigkeit stark sauer ist, da sich sonst kein Niederschlag bildet. Die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser giebt beim Eindampfen hexagonale Krystalle, welche nach der Formel $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CsCl}$ zusammengesetzt sind.

Fr. Frerichs (2) hat das von Kämmerer (3) zur qualitativen Erkennung des Baryums neben Strontium und Calcium vorgeschlagene Verfahren, die löslichen Salze dieser Metalle mit neutralem Kaliumchromat zu fällen, auch zur *quantitativen Trennung des Baryums vom Strontium, Calcium und Magnesium* angewandt und gute Resultate erhalten. Das Gemisch der neutralen Salze wird mit essigs. Natron und Essigsäure versetzt und so viel einer neutralen Kaliumchromatlösung hinzugefügt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb erscheint. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft und bei 110° getrocknet und gewogen. In der vom Baryumchromat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Strontium durch überschüssiges Ammoniak und kohlen. Ammoniak gefällt und als Strontiumcarbonat bestimmt. In analoger Weise läßt sich auch das Calcium vom Baryum trennen.

E. Sonstadt (4) beschreibt eine neue Trennungsmethode des *Calciums vom Magnesium*, welche darauf beruht, daß das Calciumjodat in einer concentrirten Kaliumjodatlösung nicht merkbar löslich ist, während die Magnesiasalze unter diesen Umständen nicht gefällt werden, und welche namentlich auch noch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 170 aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 12, 161. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 800; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 315. — (3) Jahresber. f. 1873, 933. — (4) Chem. News 39, 209.

den Vorzug besitzt, daß für die nachherige *Magnesia* durch phosphors. Natronammoniak die vorhandenen Kaliumjodats nicht hinderlich ist gebildete Ammoniummagnesiumphosphat in verdünnter Flüssigkeit sogar weniger löslich ist als Ammoniak. Er hält diese Trennungsmethode besser als die gewöhnliche mit oxals. Ammonium. Nicht nur ein kleiner Theil der *Magnesia* nachschlag gefällt wird, sondern auch die Anwesenheit von Salzen eine vollständige Fällung des Kalks abhindert.

H. Marié-Davy (1) empfiehlt zur Bestimmung des *Magnesiums* im Wasser, denselben mit überschüssiger oxals. Ammoniumlösung zu fällen und den Ueberschuß durch Chamäleonlösung zurückzutitriren, ein Verfahren (2) angegeben hat.

E. Biltz (3) verwirft die in der Pharm. Methode, zur Prüfung der *schwefels. Magnesia* der Bittersalz mit der 3fachen Menge und der nöthigen Menge Wasser zu kochen und das gebildete basische Magnesiumcarbonat mit verdünntem Wasser zu waschen, um eine alkalische Reaction selbst bei Abwesenheit von Alkalisulfat zu bewirken gegen zu diesem Zweck, das Bittersalz mit verdünntem Weingeist zu behandeln, worin die *Magnesia* als Alkalihydrat aber löslich ist. Durch die alkalische Reaction in dem alkoholischen Filtrat die Anwesenheit von Alkalisulfat constatiren.

E. Reichardt (4) bestätigt die von ihm gemachte Beobachtung, daß der in Alaunlösung durchgefallene Niederschlag nach vollständigem Auswaschen

(1) Compt. rend. 38, 978; Zeitschr. anal. Chem. reser. f. 1858, 741. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 46. 5, 125. — (3) Dieser Bericht S. 264.

erdehydrat besteht, eine Thatsache, die sich zu einer *Bestimmung der Thonerde* verwenden läßt.

Th. Schlösing (1) beschreibt eine genauere Bestimmungsmethode des *Thons im Ackerboden*, welche wesentlich auf der verschieden großen Fähigkeit desselben, in reinem und in angesäuertem Wasser suspendirt zu bleiben, beruht.

R. W. Emerson-Macivor (2) empfiehlt als neu die bekannte Methode, um *Thonerde neben Eisen* zu bestimmen den geglühten und gewogenen Niederschlag der beiden Oxyde in Schwefelsäure unter Zusatz von Zink zu lösen und das gebildete Eisenoxydsalz mit Chamäleonlösung zu titriren.

In ähnlicher Weise verfährt Er (3) auch bei der Bestimmung des *Eisens in Eisenerzen*, wie Hämatit u. s. w., welche in verdünnter Schwefelsäure nur wenig löslich sind, in Berührung mit metallischem Zink aber leicht als Eisenoxydsalz gelöst werden.

Ad. Kopp (4) schlägt vor, bei der Reduction eines Eisenoxydsalzes mittelst Zink der Lösung einige Tropfen Zinnchlorür zuzusetzen, wodurch die Reduction sehr erleichtert wird.

T. T. Morrell (5) benutzt die Abscheidung von Jod durch Eisenchlorid und die tiefgefärbte Lösung des ersteren in Jodkalium zu einer einfachen *colorimetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenerzen*.

Th. Carnelley (6) bestimmt das *Eisen im Brunnenwasser* colorimetrisch dadurch, daß Er ein abgemessenes Volumen desselben nach der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure mit einer bestimmten Menge Ferrocyankaliumlösung versetzt und die entstehende blaue Lösung mit einer andern vergleicht, welche durch Zusatz einer titrirten Eisenlösung zu derselben Menge Ferrocyankalium in einem entsprechend großen Volumen destillirtem Wasser auf den gleichen Farbenton gebracht wurde.

(1) Compt. rend. 78, 1276. — (2) Chem. News 39, 199; Bemerk. dazu ebendas. 216 u. 239. — (3) Chem. News 39, 246. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 320. — (5) Am. Chemist 4, 287. — (6) Chem. News 39, 257.

W. Early (1) bestimmt das *Eisenoxydul* in unlöslichen Silicaten durch Aufschliessen derselben mit Fluorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure und darauffolgender Titration mit Kaliumpermanganat- oder -bichromatlösung. Er hält diese Methode der Aufschliessung für viel richtiger als die gewöhnliche durch Schmelzen mit kohlen. Kalinatron, da bei letzterer leichter eine Oxydation des Eisens eintreten kann und bei Gegenwart von Mangan sich mangans. Kali bildet, welches beim nachherigen Behandeln mit Säure oxydirend auf das Eisenoxydulsalz einwirken wird. Er macht noch darauf aufmerksam, dass die gewöhnliche Fluorwasserstoffsäure stets schweflige Säure enthält, welche man vorher durch Zusatz von etwas Chamäleonlösung entfernen muss.

C. Jehn (2) macht darauf aufmerksam, dass die käufliche Flusssäure häufig arsenige Säure enthält, welche, wenn nach dem Aufschliessen von eisenhaltenden Silicaten das *Eisenoxydul* titrimetrisch bestimmt werden soll, den Gehalt an solchem zu hoch finden lässt.

W. F. K. Stock und W. Ed. Jack (3) haben bei der Analyse eines *Thoneisensteins*, der viel organische Substanz und Schwefeleisen enthielt, gefunden, dass nach der gewöhnlichen Methode, Lösen des Erzes in Salzsäure, Reduction des Eisenchlorids mit Zinnchlorür und Titration mit Kaliumbichromat, viel zu hohe Resultate erhalten werden. Sie erklären die Reproduction von Eisenoxydulsalz theils durch die Annahme, das Schwefeleisen werde durch den atmosphärischen Sauerstoff in Eisenoxydulsulfat und schweflige Säure übergeführt, theils dadurch, dass in Folge der gebildeten schwefligen Säure ein Theil des Eisenchlorids aufs Neue zu Oxydulsalz reducirt werde. — A. Esilmann (4) ist mit dieser Erklärung nicht einverstanden. Er hält es für wahrscheinlicher, dass das in leicht zersetzbarer Form enthaltene Schwefeleisen unter Abscheidung von Schwefel direct

(1) Chem. News 30, 169. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 176. — (3) Chem. News 30, 221. — (4) Chem. News 30, 243.

reducirend auf das Eisenchlorid einwirke und daß, wenn nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure der unlösliche Rückstand durch Filtriren entfernt werde, eine Rückbildung von Eisenoxydul nicht eintreten werde. Zur Bestimmung des Gesamteisens hält Er die Aufschliessung mit Kaliumbisulfat für zweckmäßiger, als das Schmelzen mit kohlen. Natronkali; auch glaubt Er dem Schwefelammonium als Reductionsmittel den Vorzug vor dem Zinnchlorür geben zu müssen.

J. Parry (1) hat bei der Bestimmung des *Phosphors im Eisen* durch Ausfällung der Phosphorsäure mit molybdäns. Ammoniak gefunden, daß die Fällung der Phosphorsäure nicht allein verhindert wird, wenn die Lösung nicht genügend salpetersauer ist, sondern daß auch ein zu großer Ueberschuß an freier Säure dieselbe verzögert. Er fällt daher zuerst das Eisen durch Ammoniak vollständig aus und setzt dann so viel Salpetersäure hinzu, bis der Niederschlag gerade wieder gelöst ist. Sollte dabei auf Zusatz von molybdäns. Ammoniak der gelbe krystallinische Niederschlag nicht eintreten, so wird das geschehen, wenn durch tropfenweises Zusetzen von Salpetersäure die richtige Säuremenge hinzugebracht worden ist. Die Anwesenheit von Kalk, Magnesia, Thonerde, sowie von Kieselsäure beeinträchtigen die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht.

J. Parry (2) führt eine genaue *Kohlenstoffbestimmung im Roheisen* in der Weise aus, daß Er das Metall mit Kupfervitriollösung digerirt und den getrockneten, aus Kupfer und Kohlenstoff bestehenden Rückstand mit Kupferoxyd verbrennt, das entstehende Gas aber statt in den Kaliapparat zu leiten mittelst der Sprengel'schen Luftpumpe in einem graduirten Glaszylinder auffängt und unter Berücksichtigung der Correctionen für Druck, Temperatur und Feuchtigkeit mißt.

E. R. Taylor (3) beschreibt einige Verbesserungen, welche Er an der Eggertz'schen colorimetrischen Methode (4) zur

(1) Am. Chemist 4, 257. — (2) Am. Chemist 4, 257. — (3) Chem. News 39, 148. — (4) Jahresber. f. 1868, 690.

mung des *gebundenen Kohlenstoffes* und welche hauptsächlich in der *schon* construirten Wage, die das Abwägen von Stahlspähne erleichtert, bestehen. H. H. Piessé (1) hat die *Egger'sche Methode zur Bestimmung des Siliciums und Graphits im Gusseisen* in der das gepulverte Gusseisen in verdünnter Salpetersäure gelöst, zulezt unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockene verdampft, gelöst und den zurückbleibenden Rückstand durch ein gewogenes Filter filtrirt, bis ein konstantes Gewicht bei 100° trocknet. Der Graphit in einem gewogenen Tiegel. Aus diesen beiden Gewichten unter 100° getrocknete Kieselsäure 6 Proc. des Kohlenstoffes und des Siliciums. *des Mangans und Calciums* wird das Eisen und Graphitniederschlag, nachdem Kali das Eisen vollständig in Oxid überführt, mit kohlens. Natron neutralisirt. Die Lösung von essigs. Natron versetzt mit noch heiß von dem ausgeschiedenen Graphit abfiltrirt und im Filtrat das *Mangan* durch Tropfen Brom ausgefällt. In der filtrirten abfiltrirten Flüssigkeit kann man das Calcium, welches ein Nickelguss sein soll, durch Ammoniumoxalat gefällt werden.

H. Allen (2) hält diese Bestimmung des *Graphits im Roheisen* für umständlich und sein dürfte anzunehmen, daß das Graphithydrat immer 6 Proc. Wasser enthält, wenn das Eisen viel gebunden

leicht die Gefahr vorhanden sei, daß bei dem Graphit und der Kieselsäure unlösliche Kohlenstoffverbindungen zurückbleiben, welche als Graphit in Rechnung kommen und dadurch den Gehalt an letzterem erhöhen. Er schlägt daher vor, das Eisen in Salzsäure von 1·11 spec. Gew. zu lösen, mit heißem Wasser zu verdünnen, von dem zurückbleibenden Kieselsäurehydrat und Graphit abzufiltriren und den Rückstand mit caustischem Kali zu behandeln, wobei der Graphit zurückbleibt, der dann durch Kochen mit etwas Königswasser von jeder Spur Eisen befreit, als solcher gewogen oder durch Verbrennen aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden kann. Die alkalische Kieselsäure haltende Lösung wird wieder der sauren Eisenlösung hinzugefügt, das Ganze zur Trockene verdampft u. s. w. und aus der so erhaltenen Kieselsäure der Siliciumgehalt berechnet. In Betreff der Bestimmung des *Schwefels* nach P i e s s e's (1) Methode macht Er darauf aufmerksam, daß der schwefelsaure Baryt erst nach 24- bis 36-stündigem Stehen vollkommen ausgefällt wird, sowie daß es sich empfehle, die stark saure Lösung vorher nahezu mit Ammoniak zu neutralisiren, was jedoch P i e s s e (2) auf Grund zahlreicher Versuche für nicht so wesentlich hält.

A. Willis (3) bemerkt zu der P i e s s e'schen Bestimmung des *Mangans*, daß der Niederschlag von basisch-essigs. Eisen leicht etwas Mangan einschliesse, und daher bei sehr genauen Bestimmungen wieder gelöst und aufs Neue gefällt werden müsse, und daß durch Zusatz einer größeren Menge Brom und Ammoniak die Ausfällung des Mangans beschleunigt werde.

J. Parry (4) hat die Fresenius-Will'sche Methode der Braunsteinprüfung zur Bestimmung des *Mangans im Spiegeleisen* angewandt. 0·5 g Eisen werden in Salpetersäure gelöst und in einem kleinen birnförmigen Kolben zur Trockne verdampft und schließlich 10 Minuten lang zur Rothgluth erhitzt. Wenn der Kolben und sein Inhalt erkaltet ist, werden Natriumoxalat

(1) Jahresber. f. 1873, 909. — (2) Chem. News 39, 112. — (3) Chem. News 39, 150. — (4) Chem. News 39, 86.

und Salzsäure hinzugefügt und der Apparat in Verbindung gesetzt, Messen der entwickelten Kohlensäure nach dem Princip mit dem Scheibler'schen Apparat (1) übereinstimmt und nur sich auszeichnet. Da das Mangan aus ihm als Mn_2O_3 erhalten wird, so wird die entwickelter Kohlensäure 110 Gew.-Rechnung zu bringen.

T. T. Morrell (2) bestimmt die Mangan-Weise colorimetrisch, dass Er in einem alkalischen Filtrat dasselbe durch dem Erkalten etwas festes Jodkalium einige Tropfen starker Salzsäure gefärbte Jodlösung wird dann in mit einer Normaljodlösung verglichen.

M. Koppmayer (3) hat die colorimetrische Bestimmung des Mangan die dieselbe als völlig unbrauchbar gefunden.

C. Fahlberg (5) berichtet über die *colorimetrischen Bestimmung des Mangan* dass Zinklösung durch Ferrocyanid vollständig ausgefällt und der durch Ueberschuss der Normallösung leicht angezeigt wird. Die Gegenwart von Eisen ohne Einfluss auf diese Methode, ist und Thonerde- und Lösung von Ferro wird. Nur die Gegenwart von Kupfer ist hinderlich, da diese beiden Metalle gleiche Niederschläge bilden. Gewöhnlich ist jedoch die Zinkmenge so gering, dass sie bei der Titration vernachlässigt werden dürfen. Die zur Titration

(1) Jahresber. f. 1860, 615. — (2) J. pol. J. 1881, 188. — (3) Jahresber. f. 1871, 1874, 379.

kaliumlösung wird gewöhnlich so eingestellt, daß 1 cbcm 0.01 g Zink fällt. Zur Titerstellung verwendet man reines destillirtes Zink, das man in Salzsäure löst, dann noch das Fünffache vom Gewicht des Zinks an Chlorammonium zusetzt, um möglichst feine Flocken zu erhalten, die sich ohne Ferrocyankalium einzuschließen schnell zu Boden setzen. Die Titration erfolgt aus einer in $\frac{1}{10}$ cbcm eingetheilten Bürette in ähnlicher Weise, wie die Phosphorsäuretitrirung mittelst Uranlösung, d. h. man prüft nach jedem Zusatz von Ferrocyankalium, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Uranlösung zusammengebracht einen braunen Fleck erzeugt. Zur Bestimmung des Zinks in Erzen schmelzt man dieselben mit Königswasser auf, fällt mit Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle, oxydirt im Filtrat das Eisenoxydul und fällt dasselbe durch überschüssiges Ammoniak als Oxydhydrat, wobei fast sämtliches Zink in Lösung übergeht; sollten sich Spuren von Zink beim Eisen finden, so löst man noch einmal in Salzsäure und fällt wieder mit Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung neutralisirt man mit Salzsäure, setzt noch weitere 10 bis 15 cbcm freie Säure von 1.12 spec. Gew. hinzu und titirt mit der Ferrocyankaliumlösung, unbekümmert, ob noch Mangan zugegen ist.

O. Follenius (1) theilt ausführliche Beobachtungen über die Eigenschaften des *Cadmiums* und seiner Verbindungen, sowie über die quantitative Bestimmung desselben mit. Cadmiumverbindungen mit flüchtigen Säuren werden am besten als *schwefels. Cadmium* bestimmt. Man dampft die reine Cadmiumlösung in einer Platinschale, zunächst auf dem Wasserbade, später zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure auf dem Sandbade ein. Die trocken scheinende Masse, welche gewöhnlich noch etwas Schwefelsäure einschließt, wird noch so lange über freiem Feuer erhitzt, bis eben keine weißen Dämpfe mehr entweichen, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Das gewogene Sulfat wird nochmals mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure be-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 272.

feuchtet, diese wie oben angegeben, wieder verjagt und aufs Neue möglichst rasch gewogen. Sollte das Cadmiumsalz durch Chlorammonium verunreinigt sein, so muß dieses durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat verwandelt und schliesslich weggeglüht werden, um den nachtheiligen Einfluß, den Chlorammonium durch Bildung und Verflüchtigung von Chlorcadmium auf diese Bestimmung ausüben würde, zu verhindern. In *Cadmiumoxyd* lassen sich leicht durch bloßes Glühen das Cadmiumnitrat sowie die durch Fällung mit freiem Alkali und Alkalicarbonat entstehenden Niederschläge von Cadmiumoxydhydrat und -carbonat überführen und als solches bestimmen. Man hat dabei auf die leichte Reducirbarkeit zu Metall und die Flüchtigkeit des letzteren, sowie auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, daß das Cadmiumoxyd durch Erhitzen mit Chloralkalien und Alkalisulfaten in freies Alkali und entsprechende Cadmiumverbindungen verwandelt wird, was bei der Fällung von Cadmiumsulfat oder -chlorid durch Alkalien in Betracht kommt, da dem Niederschlag stets variable Mengen von Alkalisalz anhaften, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. Man muß in diesem Fall das Cadmiumoxydhydrat stark glühen und das gebildete Cadmiumoxyd mit Wasser ausziehen, und diese Operationen so oft wiederholen, bis kein Alkalisalz mehr in Lösung geht. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Cadmiumoxyds durch organische Substanzen darf man auch bei der Filtration dieser Niederschläge keine Papierfilter in Anwendung bringen, sondern man muß sich der Asbestfilter bedienen, welche zugleich das Filtriren, Auswaschen, Trocknen u. s. w. bedeutend erleichtern, und auch das Glühen des Niederschlags in einem Luftstrom vorzunehmen gestatten, wodurch eine Reduction durch Flammengase ausgeschlossen wird. Was die Fällung als *Cadmiumoxydhydrat* selbst anbelangt, so hat man darauf zu achten, daß Zuckerlösung warm wie kalt, Weinsäure nur in der Kälte die Ausscheidung verhindert, Citronensäure, Aepfel-, Bernstein- und Benzoösäure dagegen die Fällung durch Alkalien nicht im geringsten beeinträchtigen. In Wasser, in den fixen Alkalien und ihren Salzen ist der Niederschlag un-

löslich, Ammoniak und Ammonsalze aber lösen ihn auf. Das durch kohlensaures Alkali gefällte *Cadmiumcarbonat* (kohlensaures Ammoniak füllt das Cadmium nicht vollkommen aus) ist im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in allen Ammonsalzen, am besten in Chlorammonium auf, fixe Alkalien lösen ihn spurenweise, flüchtige organische Säuren nehmen geringe Mengen des Niederschlags auf, Zuckerlösung verhindert die Fällung beträchtlich. Aus heißer kochender Lösung gefällt hat der Niederschlag eine feinkörnige Structur, so daß er sich zum größten Theil leicht absetzt, in geringer Menge in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, welche sich auch bei langem Stehen nicht klärt und auch nicht klar filtrirt werden kann. Der in der Kälte gefällte Niederschlag ist viel voluminöser, setzt sich aber leicht und vollständig ab, hält jedoch wie das Oxydhydrat bei Anwendung von salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung Alkalisalze zurück, die durch Waschen nicht entfernt werden können. Durch Glühen, besonders in einem Luftstrom, wird er leicht in Cadmiumoxyd verwandelt. Ueber die Fällung des Cadmiums als *Schwefelcadmium* macht Er (1) folgende Angaben: Der aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag enthält stets Chlorcadmium beigemengt, welches sich weder durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak entfernen, noch durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelmetall überführen läßt. Es bleibt daher bei der Bestimmung als Schwefelcadmium nichts übrig, als das gewogene, chlorcadmiumhaltende Sulfid durch Glühen im Luftstrom von demselben zu befreien, den Rückstand nochmals im Schwefelwasserstoffstrom zu glühen, um gebildetes Cadmiumsulfat zu reduciren, wieder zu wägen und aus dem Gewichtsverlust das dem Chlorcadmium entsprechende Schwefelcadmium zu berechnen. Einfacher wird die Sache bei der Fällung einer schwefelsauren Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff; wenn auch hier dem Niederschlag nicht zu entfernendes Sulfat beigemengt

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 411.

ist, so kann dasselbe leicht durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom in Sulfid übergeführt werden. Das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen geschieht auch hier wieder in den für diese Bestimmungen allein anwendbaren Asbestfiltern. Da in Folge der Schwerlöslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelsäure eine verhältnißmäßig große Menge (20 bis 30 Proc.) zugegen sein kann, so gelingt dadurch die Trennung des Cadmiums von den durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen, z. B. von Zink sehr leicht. In Salzsäure ist das Schwefelcadmium beträchtlich löslicher. 14 Proc. kalte und 5 Proc. warme Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 bilden die Grenze für die vollständige Ausfällung des Schwefelcadmiums. Das Cadmium wird ferner aus seinen Lösungen durch Schwefelalkalien vollständig, durch unterschwefligs. Natron nur aus neutraler Lösung und mit viel Schwefel vermengt ausgefällt.

W. H a m p e (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung „Beiträge zur Metallurgie des *Kupfers*“ die darin enthaltenen fremden Beimengungen, sowie ihre Verbindungsform festzustellen gesucht. Zur quantitativen Bestimmung der im Raffinadkupfer enthaltenen fremden Metalle sind wegen der in Angriff zu nehmenden großen Probequantitäten die gewöhnlichen Fällungsmittel des Kupfers nicht zu gebrauchen, dagegen gewährt die elektrolytische Fällung des Kupfers vollständige Hülfe, da man auf diese Weise der Kupferbestimmung nicht nur die Schärfe von Atomgewichtsbestimmungen zu geben vermag, sondern auch die fremden Metalle sich ohne allen Verlust in der elektrolysirten Flüssigkeit ansammeln. Die Anwendung von Kupferfeilspähnen zur Analyse ist unzweckmäßig, einmal weil dieselben stets von der Feile abgebrochene Eisentheilchen enthalten, und dann weil ihnen immer einige Hundertel Procent fettiger Stoffe anhaften, die nur umständlich zu entfernen sind. In jeder Beziehung besser ist es, das Kupfer in blanken abgemeiselten Stücken ab-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 176 aus Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 37, 205.

zuwägen, von welchen zu jeder Probe etwa 25 g zu verwenden sind. Man löst dieselben in einem Gemische von etwa 200 cbcm Wasser und 175 bis 180 g Salpetersäure von 1·2 spec. Gew., bis keine Spur eines metallischen Rückstandes mehr sichtbar ist, versetzt die Lösung, gleichgültig, ob dieselbe wie bei manchen Kupfern einen Niederschlag suspendirt enthält, mit 25 cbcm chemisch reiner Schwefelsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne ab und erhitzt noch im Luftbade so lange, bis der kleine Ueberschuß von freier Schwefelsäure sich vollständig verflüchtigt hat. Ist das geschehen und die Schale völlig erkaltet, so setzt man etwa 20 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. hinzu, läßt allmählich ca. 350 g Wasser einfließen, bis aller Kupfervitriol sich gelöst hat, und fällt hierauf das Silber durch eine genau zur Fällung erforderliche, vorher ermittelte Menge Salzsäure. Der aus Chlorsilber, Bleisulfat, Antimonsäure resp. antimonsauren Salzen bestehende Niederschlag wird durch ein möglichst kleines Filter abfiltrirt und die Kupferlösung nebst dem Waschwasser der Elektrolyse unterworfen, bis das Kupfer ausgefällt ist, was man daran erkennt, daß die Flüssigkeit farblos geworden ist, und sich auf der neu eingetauchten Fläche der Platinelektrode nur noch ein Hauch von metallischem Kupfer ansetzt. Ohne den Strom zu unterbrechen wird jetzt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgezogen und aus bereit stehenden Spritzflaschen in dem Maße, als Flüssigkeit ausfließt, Wasser nachgegossen, bis die Gasentwicklung am positiven Pol aufhört, ein Zeichen, daß die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man unterbricht jetzt den Strom, spritzt den als negative Elektrode dienenden Platinconus mit dem daran haftenden Kupfer nochmals mit Wasser, dann über einem andern Gefäße mit Alkohol ab und trocknet das Kupfer sogleich durch Hineinhalten in die heiße Luft einer erhitzten Platin- oder Silberschale, und wägt dasselbe. In ähnlicher Weise wird die den positiven Pol bildende Platinspirale, an welcher sich stets ein Anflug von Bleisuperoxyd befindet, abgespült und die etwa 4 Liter betragende Flüssigkeitsmenge in einem Kolben stark eingekocht und zuletzt in einer Porcellanschale auf einem Luftbad fast bis zur Trockne ver-

dampft. Den Rückstand erwärmt man mit verdünnt mit Wasser, filtrirt von der ausstammenden geringen Menge Kieselsäure ab. Filtrat mehrmals mit Schwefelwasserstoff, in Fällung des Arsens zu bewerkstelligen. Bei Überschlag filtrirt, wird das auf der Platinapi Bleisuperoxyd, nachdem man es in Salzsäure Schwefelsäure abgedampft hat, soweit veras Schwefelblei mit auf dasselbe Filter gebracht. Filtrat dient zur Bestimmung des Eisens, Ni zwischen hat man auch das aus Chlorsilber, E Salzen etc. bestehende Gemenge nach Zernit mit kohlensaurem Natron und Schwefel gesch eine vollständige Aufschliessung der antimonas. Man lässt die Schmelze vollständig in Wasser die heisse Lösung durch jenes Filter, welche wasserstoff-fällungen aus den übrigen Filtrate zunächst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, felwasserstoffhaltigem Wasser aus und bekommt alles Arsen Antimon, Zinn als Sulfosalze, Silber, Wismuth und Kupfer als Schwefelme bleibt, deren Trennung und Bestimmung nach b ausgeführt wird. Was die Bestimmung des Nickels u. s. w. anbetrifft, so wird das Filtrat c stoffniederschlags mit Salpetersäure oxydirt, Ammoniak und aus der ammoniakalischen l und Nickel electrolytisch ausgefällt. Schließ darauf Rücksicht zu nehmen, dass alles Wis der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure durch den galvanischen Strom gleichzeitig m fällt wird, was eine besondere Prüfung des geschiedenen Kupfers nöthig macht. Man lös das wismuthhaltige Kupfer in einer hinreich petersäure auf, versetzt mit grossem Uebers trirter Salzsäure und kocht, bis alle Salpet und der Kolbeninhalt aus Chlormetallen beste

auf im Wasserbade, gießt eine große Menge kochenden Wassers hinzu, wodurch alles Wismuth gemengt mit etwas basischem Kupfersalz ausgefällt wird, und bewerkstelligt die Trennung der beiden Metalle durch kohlensaures Ammoniak. Die Untersuchung, ob die im Kupfer enthaltenen fremden Beimengungen ganz oder zum Theil als regulinische Metalle oder in Form von Oxyden oder Salzen darin enthalten sind, erfordert zwei Versuchsreihen, nämlich die quantitative Analyse der Rückstände, welche 1) bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure, 2) beim Behandeln desselben mit neutralem Silbernitrat hinterbleiben. Im ersteren Rückstände finden sich die als antimonsaure Salze im Kupfer enthaltenen Metalle, besonders antimonsaures Wismuthoxyd, Bleioxyd, Nickeloxydul, Kupferoxydul u. s. w. In dem mit Silbernitrat behandelten Kupfer bleiben im Rückstand Arsen, Blei und Eisen neben Kobalt und Nickel, wenn diese Metalle als Oxyde oder Salze im Kupfer enthalten waren. Zur Bestimmung des *Gesammtsauerstoffs* bedient man sich am Besten der Reduction mittelst Wasserstoff und Ermittlung des Gewichtsverlustes oder des gebildeten Wassers. Zur Bestimmung des als Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs behandelt man das Kupfer mit neutralem Silbernitrat, wodurch ein Gemenge von Silber und basischem Kupferoxydsalz gefällt wird, aus dessen Kupfergehalt sich das Kupferoxydul berechnen läßt.

P. Lagrange (1) benutzt die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch Traubenzucker zu einer *volumetrischen Bestimmung des Kupfers*. Er fällt die saure Kupferlösung zuerst durch überschüssiges Alkali, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in weinsaurem Natron und überschüssiger Natronlauge und titirt mit einer Glucoselösung von bestimmtem Gehalt. Dieselbe bereitet er sich durch Auflösen einer bestimmten Menge mit Alkohol ausgewaschenen Rohrzuckers in wenig Wasser, Invertiren desselben durch Kochen mit einigen Tropfen Schwe-

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 478; Compt. rend. 39, 770; Monit. scientif. [3] 4, 320.

felsäure und Entfernen der letzteren durch Diglykolsäure oder kohlensaurem Baryt. Bei eisenreichen Mineralen hat man zuerst das Eisen zu trennen, was durch Ammoniak geschieht. Ein Gehalt an Silber wird bei dieser Bestimmung, da dasselbe beim Lösen des Oxyds in der alkalischen Natriumtartratlösung ungelöst bleibt.

E. Jannettaz (1) hat die von Ihm früher erwähnte Thatsache, daß *Bleiglans* mit saurem schwefelsaurem Wasser zusammengebracht Schwefelwasserstoff entwickeln, auf andere *natürlichen Sulfide*, stark bei Alabandir bei Zinkblende ZnS , Greenockit CdS und je nach der Menge auch bei Millerit NiS beobachtet. Bei den letzteren konnte er dagegen eine Schwefelwasserstoffentwicklung wahrnehmen. Er gründet darauf eine Unterscheidung der natürlich vorkommender Sulfide.

C. Rammelsberg (3) wendet zur Aufschließung von *Schwefelblei* oder solches enthaltender Erze Chloran, welche selbst kupferreiche Erze beim Kochen auflöst. Wenn man die heisse Auflösung in verdünnte Salpetersäure fließen läßt, vermeidet man die Abscheidung von Kupfer.

F. Maxwell Lyte (4) führt die Bestimmung von Blei in der Weise aus, daß er das Bleisulfat oder Bleiacetat in Ammoniumacetat löst, die Lösung so neutral macht und mit einer titrirten Kaliumchromatlösung und von Silbernitrat als Indicator fällt.

T. L. Phipson (5) findet, daß das Thallium in der Natur sei, als gewöhnlich angenommen, es aber bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse entgehe, weil es in seine Oxydverbindung übergeht. Zur Bestimmung desselben müsse es in der Lösung enthalten sein. Er verfährt daher in folgender Weise:

(1) Compt. rend. 73, 852; Am. Chemist 4, 450. 1873, 940. — (3) Deutsch. oh. Ges. Ber. 1874, 544. — (4) 393. — (5) Compt. rend. 73, 563.

Die Lösung des auf Thallium zu prüfenden Minerals in Königswasser wird angemessen verdünnt mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs so viel als möglich gegen Luft geschützt, zum Kochen erhitzt, mit einem kleinen Ueberschuß von kohlensaurem Natron versetzt und rasch filtrirt. In der filtrirten Flüssigkeit fällt dann Schwefelammonium das Thallium vollständig als Thalliumsulfür aus.

L. Goppelsröder (1) bestimmt das *Zinnsalz* titrimetrisch, indem Er eine abgewogene und überschüssige Menge Kaliumbichromat in Wasser und Salzsäure löst, hierauf das zu untersuchende Zinnsalz hinzusetzt und sobald sich dieses gelöst hat mit überschüssiger Salzsäure erhitzt. Das entwickelte Chlor, welches der durch das Zinnchlorür nicht reducirten Menge Bichromat entspricht, wird in Jodkalium geleitet und das abgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron titirt. Man kann auch einfacher das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Menge von Bichromat und Salzsäure lösen und nach der Reduction desselben einen Ueberschuß von Jodkalium hinzusetzen und das abgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titiren.

E. H. Bogardus (2) hat bei der Prüfung eines Phosphorsäure haltenden Eisenerzes auf *Titansäure* folgende erwähnenswerthe Eigenschaften derselben aufgefunden : 1) die Gegenwart der Phosphorsäure scheint die Fällbarkeit der Titansäure beim Kochen der sauren Lösung zu verhindern ; 2) die Titansäure färbt Curcumapapier ähnlich wie Borsäure braun oder orange ; 3) die Titansäure wird bei Gegenwart von Phosphorsäure und Eisen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt.

R. Apjohn (3) hat die Gegenwart von *Vanadin* in Meteoriten auf folgende Weise nachgewiesen : 12 g des feingepulverten Minerals werden mit Salpetersäure digerirt und das Ganze zur Trockne eingedampft, der Rückstand hierauf mit dem vierfachen Gewicht Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, zu der

(1) Dingl. pol. J. 214, 148. — (2) Sill. Am. J. [3] 8, 334. — (3) Chem. Soc. J. [2] 12, 104.

Schmelze nach dem Erkalten ein wenig Salpeter hinzugesetzt und vorsichtig bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die wässerige Lösung mit kohlensaurem Ammon gekocht, von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, das Filtrat etwas eingedampft, zur Entfernung von Metallen der Bleigruppe mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit concentrirtem Ammoniak versetzt, in welches bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die bei Gegenwart von Vanadin schön kirschroth werdende Lösung wird zur weiteren Prüfung auf dasselbe mit Salzsäure zersetzt, der aus Schwefel und Schwefelvanadin bestehende Niederschlag mit ein wenig Salpeter zusammenschmolzen und das Kaliumvanadinat mit Wasserstoffhyperoxyd oder mittelst des Löthrohrs näher untersucht.

J. Volhard (1) hat eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des *Silbers* angegeben, welche auf dem Verhalten der löslichen Rhodanverbindungen zu Silber- und Eisenoxyd-lösungen beruht. Die löslichen Rhodantüre erzeugen in sauren Silberlösungen einen weißen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der eben so unlöslich wie Chlorsilber ist. Denselben Niederschlag giebt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung von Eisenrhodanid, indem die Farbe derselben augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Ammonium- oder Kaliumrhodantür zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefels. Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren eben so rasch wieder verschwindet. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Färbung der Flüssigkeit bleibend. Bei der außerordentlich intensiven Farbe des Eisensalzes läßt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthung der Flüssigkeit erkennen. Weiß man, wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 217; Dingl. pol. J. 314, 398; N. Rep. Pharm. 33, 203; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 171.

einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so läßt sich damit der Silbergehalt jeder andern sauren Silberlösung maßanalytisch bestimmen. Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit wendet Er Rhodanammonium an und stellt die Lösung empirisch auf eine Silberlösung, welche in 10 g reines Silber enthält, da die hygroskopischen Eigenschaften des Rhodanammoniums ein directes Abwägen dieses Salzes nicht gestatten. Um mit dieser Lösung den Silbergehalt einer Legirung zu bestimmen, löst man 1 g der Legirung in Salpetersäure auf, erhitzt auf dem Sandbade bis keine Spur von salpetriger Säure mehr entweicht, setzt etwa 5 ccm schwefels. Eisenoxydlösung (in 1 etwa 50 g Eisenoxyd enthaltend) zu, verdünnt mit etwa 200 ccm Wasser und läßt unter fortwährendem Umrühren und Umschütteln aus einer Bürette die Rhodansalzlösung so lange zufließen, bis die röthliche Farbe deutlich und bleibend eingetreten ist. Der Kupfergehalt der Legirung ist bis zu einer gewissen Grenze ohne Einfluß auf das Resultat dieser Bestimmungsmethode. Bei einem Silbergehalt von nur 20 Proc. und darunter wird dagegen die Grenze der Reaction undeutlich, sei es, daß die blaue Farbe der Kupferlösung die rothe Farbe verdeckt, oder daß das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Um daher bei sehr silberarmen Legirungen das Silber zu titriren, muß man entweder eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen, oder das Silber mit überschüssiger Rhodansalzlösung ausfällen und den Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und rasch zu Boden setzt und daher mittelst einer einfachen Saugfiltrirvorrichtung von der überstehenden kupferhaltenden Flüssigkeit fast vollständig getrennt werden kann, in concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure lösen und nochmals mit Rhodanlösung titriren. Es bleibt noch zu entscheiden, ob die Rhodansalzlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titer beständig erhält; auch ist noch der Einfluß anderer Metalle auf die Resultate dieser Titirmethode zu untersuchen; ferner wäre es wünschenswerth, ein luftbeständiges Rhodansalz, das sich leicht abwägen läßt, zur Herstellung des Titors verwenden zu können. Umgekehrt können mit einer Silberlösung von be-

kanntem Gehalt *Rhodanverbindungen* maßanalytisch bestimmt werden (1). — Zur Titrirung silberarmer Legierungen giebt Volhard noch ein anderes Verfahren an, welches sich auf die Zersetzung der Ferrocyanmetalle, selbst wenn sie ganz unlöslich sind, durch Silberlösung gründet. So wird Ferrocyan kupfer durch Silberlösung augenblicklich entfärbt; in der Lösung einer Silber-Kupferlegierung entsteht daher die rothbraune Kupferverbindung erst, wenn alles Silber als Ferrocyan Silber niedergeschlagen ist. Wegen der farblosen und transparenten Eigenschaft des Ferrocyan Silbers ist dasselbe keine gute Folie für die Farbe der Kupferverbindung. Dagegen scheint man gute Resultate zu erhalten, wenn man eine abgemessene, zur Fällung des Silbers nicht ausreichende Menge von Blutlaugensalzlösung hinzusetzt und dann mit verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt aus- titirt. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber in Chlorsilber übergegangen ist, erzeugt der nächste Tropfen Salzsäure aus dem Ferrocyan Silber Ferrocyanwasserstoff, es bildet sich Ferrocyan kupfer, das jetzt auf dem weißen Chlorsilber in minimaler Menge erkannt werden kann.

G. Sire (2) bespricht die Vorsichtsmaßregeln, welche man beim Nehmen der Probe zur Bestimmung des *Silbergehalts* silberner Gegenstände zu beobachten hat und macht namentlich darauf aufmerksam, daß man die durch das Weißsieden und andere Manipulationen silberreichere Schichte der Oberfläche vorher zu entfernen habe, wenn man den richtigen Silbergehalt der Legierung erhalten wolle. Wie aus Seinen Versuchen hervorgeht, treten Differenzen von 3 bis 4 Proc. ein, je nachdem man das von der Oberfläche oder das nach Entfernung der oberen Schichte abgeschabte Silber zur Untersuchung verwendet.

H. Rössler (3) weist nach, daß bei den in bekannter Weise vorgenommenen *Goldproben* keineswegs, wie angenommen wird, der Goldverlust auf der Kapelle und der Silberrückhalt im Gold-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 95. —

(2) Ann. chim. phys. [5] 3, 151. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 86 aus Dingl. pol. J. 206, 185.

röllchen beim Auskochen mit Salpetersäure unter allen Verhältnissen sich ausgleichen, sondern daß der gefundene Goldgehalt je nach der Behandlung beim Abtreiben und Auskochen mit Salpetersäure, sowie der Verschiedenheit der Legierungsverhältnisse dem wirklichen Gehalt nur mehr oder weniger sich nähern kann.

Richter und Hübner (1) haben die zur Bestimmung von *Gold- und Silbererzen* in Amerika übliche Tiegelprobe mit der Ansiedeprobe verglichen und die erstere nicht genauer gefunden, als die letztere.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

S. W. Johnson (2) empfiehlt ein Gemenge von *Thon mit saurem chroms. Kali* als Ersatz für Kupferoxyd oder Bleichromat bei organischen Elementaranalysen. Reiner Kaolin wird zuerst eine halbe Stunde lang im Kohlenfeuer stark geglüht, dann mit etwa 8 Proc. Kaliumbichromat durch Verdampfen einer Lösung des Salzes innig gemengt und aufs Neue in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde lang geglüht, um allen Kohlenstoff und Wasserstoff zu entfernen. Der so präparierte Thon wird dann mit umkrystallisirtem, geschmolzenem und gepulvertem Kaliumbichromat innig gemengt. Nach Seinen Versuchen soll man mit einer Mischung von 3 Thln. Thon und 2 Thln. Kaliumbichromat die günstigste Wirkung erzielen; nur bei sehr schwer verbrennbaren Körpern wie Graphit u. s. w. thut man gut, ein Gemenge von 50 bis 55 Proc. Bichromat anzuwenden. Diese Mischung ist etwas hygroskopischer als geschmolzenes und gepulvertes Bleichromat, die Anziehung von Feuchtigkeit ist jedoch nicht so rasch, um die Resultate wesentlich zu beeinträchtigen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 842 aus Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 33, 68 und Chem. Centr. [3] 5, 150. — (2) Sill. Am. J. [3] 3, 465.

H. Cretier (1) beschreibt eine neue Methode der *Elementaranalyse* durch Reduction, welche zunächst zur directen Bestimmung des *Sauerstoffs* in organischen Verbindungen dienen soll. Dieselbe beruht darauf, daß wenn die Dämpfe organischer Substanzen oder deren Zersetzungsproducte über glühendes pulverförmiges Magnesium geleitet werden, dasselbe allen Sauerstoff zieht und ein Gasgemenge erzeugt, welches nur noch aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff besteht und in welchem mittelst der Methoden der Gasanalyse der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff festgestellt werden kann. Man erhält so den Gesamtwasserstoffgehalt der organischen Substanz. Wägt man auch die bei der Zersetzung zurückgebliebene Kohle und addirt zu den im Gasgemenge enthaltenen Kohlenstoff, so hat man auch eine Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs, den Sauerstoff erhält man durch die Bestimmung des noch unveränderten Magnesiums. Zur praktischen Ausführung dieser Methode wendet man schwer schmelzbare Röhren von 7 bis 9 mm Durchmesser und bis 23 cm Länge, welche an einem Ende zugeschmolzen und in sehr flüchtigen oder flüssigen Körpern mehr oder weniger tortenförmig umgebogen sind. Da das Magnesium bei der Glühzeit das Glas angreift, so hat man es auf einer passenden Unterlage, die man am besten aus stählernen Uhrfedern herstellt, in die Röhre einzuführen. Man bestimmt zunächst das Gewicht (a) der sorgfältig gereinigten und getrockneten Röhre samt Uhrfedern und Kork, mit welchem die Röhre verschlossen wird, bringt dann mittelst einer Pipette oder Trichterröhre die Substanz (etwa 0.5 g) auf den Boden der Röhre und wägt wieder. Die Differenz (b) ist das Gewicht der Substanz; nun schüttet man eine genügende Menge gepulverten trockenen Magnesiums (etwa 0.8 g) auf das Uhrfederschiffchen, bringt es sammt dem Magnesium in die Röhre und wägt wieder, wodurch man das Gewicht (c) des Magnesiums erfährt. Da dasselbe nie ganz chemisch rein ist, so hat man vorher seinen wahren Gehalt zu be-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 1.

stimmen, was am schnellsten durch Auflösen einer abgewogenen Quantität in einem Gasentwicklungsgefäß in verdünnter Schwefelsäure und Messen des entwickelten Wasserstoffs geschieht. Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gebracht und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, der eine Glasröhre trägt, welche mittelst eines Kautschukschlauchs mit einem zum Aufsammlen des Gases dienenden, mit Quecksilber gefüllten Aspirator in Verbindung steht. Man prüft zunächst den Apparat, ob er schließt, was man leicht durch Neigen der aufwärts gebogenen Ausflußröhre des Aspirators sieht, und erhitzt, wenn dieß der Fall, das Magnesium zum Glühen, dann schreitet man mit dem Erhitzen nach dem Ende zu, wo sich die Substanz befindet, ganz behutsam fort, so daß sich jenseits der Stelle, wo das Magnesium liegt, weder Kohle noch flüssige Körper abscheiden. Nach beendigter Operation läßt man die Röhre erkalten, entfernt die Reductionsröhre und untersucht das in dem Sammelgefäß enthaltene Gas eudiometrisch auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Reductionsröhre wird mit dem zuvor gewogenen Kork verschlossen, gereinigt und wieder gewogen (d). Der Inhalt derselben wird hierauf in eine Gasentwicklungsflasche gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und aus dem entwickelten Wasserstoffvolumen der unoxydirt gebliebene Theil (e) des Magnesiums und damit der im organischen Körper enthalten gewesene Sauerstoff (g) ermittelt. Hat man unter den aufgefangenen Gasen noch Kohlenoxyd beobachtet, so ist der diesem entsprechende Antheil Sauerstoff noch hinzuzuzählen. Die Menge des in der Reductionsröhre zurückgebliebenen Kohlenstoffs (h) ergibt sich, wenn man von dem Gewicht der Röhre nach beendigter Operation (d) das Gewicht der Röhre sammt Uhrfeder (a), des Magnesiums (c) und des gefundenen Sauerstoffs (g) abzieht :

$$h = d - (a + c + g).$$

Addirt man dazu den im Gasgemenge enthaltenen Kohlenstoff, so hat man den Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz. Die Resultate der mitgetheilten Probeanalysen sind übrigens

noch nicht der Art, daß sie einen Vergleich mit der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse auszuhalten vermögen.

Ed. Schaer (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen über die von Schönbein (3) aufgefunden und von Preyer, Vogel und Anderen (4) zur Prüfung auf *Blausäure und Cyanverbindungen* angewandte Guajakkupferreaction noch weiter ausgedehnt und gefunden, daß nicht bloß die Cyanverbindungen und damit zusammenhängende Körper die Guajackupferlösung zu bläuen vermögen, sondern daß auch die löslichen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, sowie das Ammoniak, wenn auch erst in mäßiger Verdünnung, eine ähnliche Reaction damit hervorbringen, so daß diese auf Cyanverbindungen, wie auf Kupferoxydsalze gleich sehr empfindliche Reaction unter gewissen Vorsichtsmaßregeln vorzunehmen ist. Namentlich hat man, wenn es sich um den toxicologischen Nachweis von Blausäure handelt, die Prüfung auf Blausäure mit einer sehr verdünnten Reactionsflüssigkeit und mit einem Destillate vorzunehmen, bei welchem jedes Uebersteigen von Versuchsflüssigkeit sorgfältig vermieden wurde, ferner vor der Destillation die Flüssigkeit hinreichend zu übersäuern, um jeder Verunreinigung durch Ammoniak vorzubeugen. — Auch C. v. Schroff jun. (5) macht darauf aufmerksam, daß die Prüfung auf *Blausäure im Blut* u. s. w. mittelst Guajakkupferlösung mit einiger Reserve aufzunehmen sei und nur unter Einhaltung bestimmter Cautelen sichere Resultate gebe.

G. C. Wittstein (6) berichtet über die Bestimmung des *Cyankaliums in Silberbädern*. Sein Verfahren beruht darauf, das Cyankalium in essigs. Kali zu verwandeln, das letztere aus der eingetrockneten Masse durch absoluten Weingeist zu extrahiren, durch Salzsäure in Chlorkalium überzuführen und dieses auf Cyankalium zu berechnen. Da es hauptsächlich von Interesse

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 7. — (2) Jahresber. f. 1870, 1022. — (3) Jahresber. f. 1868, 865. — (4) Jahresber. f. 1869, 928. — (5) N. Rep. Pharm. 33, 111. — (6) Dingl. pol. J. 313, 187; Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 257.

ist, in einem Silberbad den Gehalt an freiem Cyankalium, nicht aber an schon vorhandenem Cyansilberkalium zu kennen, da ferner stets kohlen. Kali und cyans. Kali dem käuflichen Cyankalium beigemengt sind, welche gleichfalls in essigs. Kali verwandelt werden, so hat man noch folgende Correctionen auszuführen. 1) Das mit Cyansilber verbundene Cyankalium ergibt sich leicht aus einer Bestimmung des enthaltenen Silbers; 2) das kohlen. Kali kann durch Fällen mit Chlorcalcium ermittelt werden; 3) das cyans. Kali berechnet sich endlich aus dem nach Abzug von 1) und 2) noch übrig bleibenden Cyankalium nach der Formel: $7 \text{ KCN} + 3 \text{ CNOK}$, welches nach Wittstein die Zusammensetzung des geschmolzenen Cyankaliums sein soll.

E. Rennard (1) hat mittelst der von Hofmann (2) angegebenen *Chloroformreaction* die Gegenwart desselben noch nach Verlauf von 7 Tagen in den inneren Organen eines Cadavers nachweisen können. Er glaubt, daß der in solchem Falle vorgeschriebene Zusatz von Aetzkali zu dem auf Chloroform zu prüfenden Blute u. s. w. besser unterlassen werde, da bei der äußerst feinen Vertheilung die Einwirkung des Kalis auf dasselbe nicht unbedeutend sein könne. Er zieht es vor, das Untersuchungsobject mit einigen Tropfen Phosphorsäure anzusäuern. Er empfiehlt ferner als sehr zweckmässig, bei der gerichtlichen Analyse vorkommende Destillationen in einem Paraffinbad vorzunehmen.

C. Frederking (3) empfiehlt zur Auffindung des *Alkohols* im *Aether* und *Essigäther* das Glycerin. Man bringt in einen genau eingetheilten Cylinder gleiche Volume Aether und chemisch reines Glycerin, schüttelt tüchtig durch und läßt die Flüssigkeiten sich völlig trennen. Aus der Volumenzunahme des Glycerins schließt man auf die Menge des vorhandenen Alkohols.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 885. — (2) Jahresber. f. 1870, 481. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 103; vgl. Böttger, Jahresber. f. 1878, 972.

Nach C. Betelli (1) läßt sich ein Gehalt an *Amylalkohol* im *Weingeist* leicht nachweisen, wenn man 5 cbcm des verdächtigen Alkohols mit dem 6- bis 7-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit 15 bis 20 Tropfen Chloroform schüttelt. Beim Verdampfen des gesammelten Chloroforms bleibt der Amylalkohol im Rückstand und kann durch seinen Geruch, durch die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und andere Reactionen leicht erkannt werden.

R. Godeffroy (2) giebt zur Prüfung des *Glycerins* auf seine Reinheit folgendes einfache Verfahren an. Wird reines Glycerin in einer offenen Platin- oder Porcellanschale erhitzt, so fängt es bei 150° (?) an zu sieden und kann in diesem Augenblicke angezündet werden, wobei es mit wenig leuchtender Flamme weiter brennt, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder einen Rückstand zu hinterlassen. Ist das Glycerin wasserhaltend, so fängt es unterhalb 150° zu sieden an und kann dann in diesem Moment nicht entzündet werden. Sind demselben Metallsalze beigemengt, so bleiben dieselben als Rückstand zurück. Dasselbe ist der Fall, wenn nichtflüchtige organische Verbindungen beigemengt sind. Auch mittelst eines Baumwolldochts kann selbst das käufliche Glycerin von 1.25 spec. Gew. angezündet und ohne Geruch verbrannt werden.

P. Champion und H. Pellet (3) prüfen das käufliche *Glycerin* auf seine Reinheit dadurch, daß sie die Lösung desselben mit Bleiessig versetzen, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Die Farblosigkeit des Glycerins ist kein ausschließliches Merkmal seiner Reinheit, es muß sich gegen Lackmus und Curcuma völlig neutral verhalten, beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung kein Kupferoxydul abscheiden (Gegenwart von Glykose), mit oxals. Ammoniak keine Trübung erzeugen (Gegenwart von öls. Kalk). Die quantitative Bestimmung (4) wird in ähnlicher Weise ausgeführt. Der durch fremde organische Stoffe hervor-

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 566. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 441. —

(3) Dingl. pol. J. 211, 899. — (4) Jahresber. f. 1873, 954.

gebrachte Bleiessigniederschlag wird auf einem tarirten Filter getrocknet, gewogen und nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelt und mit Schwefelsäure gefällt. Das aus dem Bleisulfat berechnete Bleioxyd, abgezogen von dem Gewicht des getrockneten Niederschlags, giebt die Menge der organischen Substanz. Der Wassergehalt des Glycerins ward von Ihnen mittelst des Beaumé'schen Aräometers bestimmt, wofür Sie eine ausführliche Tabelle angeben.

Ph. Hefs (1) theilt Untersuchungen über die Zusammensetzung des *Nitroglycerins* mit, welche ergeben, daß die Sprengöle des Handels gewöhnlich weniger Stickstoff enthalten, als reinem Trinitrin entspricht, so daß in den käuflichen Producten auch die Gegenwart von Mononitrin oder Dinitrin angenommen werden muß. Zur Analyse hat Er zunächst die Dumas'sche Stickstoffbestimmung etwas modificirt, indem Er 0.13 bis 0.15 g des über Chlorcalcium im Vacuum getrockneten Nitroglycerins in einem trockenen Kölbchen mit so viel Kupferoxyd mengte, daß dadurch in der Verbrennungsröhre eine Satzlänge von 30 cm erlangt wurde, das Kölbchen noch mehrmals mit pulverigem Kupferoxyd, zuletzt mit wenig körnigem Kupferoxyd nachspülte und eine 20 cm lange Schicht körnigen Kupferoxyds vorlegte. Die übrige Anordnung der Röhrenfüllung blieb die gebräuchliche. Während dem Darüberleiten der Kohlensäure blieb die Substanz durch Bleeschirme geschützt, auch wurde das Fortschreiten der Verbrennung so viel als möglich gemäfsigt, so daß das fein vertheilte Sprengöl nur durch die Einwirkung der strahlenden Wärme successive zur Verbrennung gelangte. — Eine einfachere und ebenfalls sehr genaue Methode besteht in der Behandlung des Sprengöls mit alkoholischer Kalilauge. Es findet hier quantitative Umsetzung in Glycerin und Kaliumnitrat statt, in welchem letzterem die Salpetersäure entweder nach der Methode von Siewert (2) (Ueberführung in Ammoniak durch Kochen mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 257. — (2) Jahresber. f. 1868, 672.

Zinkfeilspähnen), oder von Schulze (1) modificirt durch Tiemann (2) (Messen des gebildeten Stickoxyds) ermittelt werden kann. Beide Methoden geben mit der Dumas'schen Methode übereinstimmende Resultate.

F. Sestini (3) bediente sich bei einer Untersuchung über Acetylderivate des Santonins und der Santonsäure zur *quantitativen Bestimmung der Acetylgruppe* C_2H_3O derselben Methode, wie sie Schiff (4) bei solchen Acetylderivaten angewendet hat, welche, wie Amygdalinsäure, Phloretinsäure, bei der Spaltung Producte geben, die für sich allein Alkali zur Sättigung beanspruchen.

G. Witz (5) benutzt die Eigenschaft des Methylanilinvioletts, durch Essigsäure nicht verändert, durch Mineralsäuren aber in Blaugrün umgewandelt zu werden, zu einer *volumetrischen Bestimmung der Essigsäure und ihrer Salze* bei Gegenwart von Mineralsäuren. Um die Menge der Essigsäure in einem mit Mineralsäuren verfälschten Essig zu bestimmen, hat man nur nöthig, 1) die Menge der Gesamtsäure mittelst Normalnatronlauge und Lackmus, 2) die Menge der Mineralsäure mittelst derselben acidimetrischen Flüssigkeit und Methylanilinviolett zu ermitteln. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt dann die Menge der Essigsäure. Eben so einfach ist auch die Bestimmung von essigs. Salzen. Man hat nur zu der eine abgewogene Menge Substanz enthaltenden und mit Methylanilinviolett versetzten Acetatlösung so lange eine Normalsäure, am besten Salpetersäure, hinzuzusetzen, bis die Farbenänderung des Violetts beginnt, was eintritt, wenn das Acetat zersetzt und die Mineralsäure spurenweise im Ueberschuß vorhanden ist. Da die Gegenwart von löslichen Bleisalzen die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigt, so ist es gut, dieselben vorher mit neutralem schwefels. Natron zu zersetzen.

(1) Jahresber. f. 1872, 881. — (2) Jahresber. f. 1873, 905. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 454. — (4) Jahresber. f. 1869, 767 u. ff. — (5) Dingl. pol. J. 214, 812.

H. Seward (1) fällt zur Bestimmung der *Essigsäure im Bleizucker* eine abgewogene gelöste Quantität desselben mit überschüssiger titrirter Natriumcarbonatlösung, wäscht den Niederschlag gut aus, fügt das getrennt gesammelte Waschwasser nach dem Eindampfen zu dem Hauptfiltrat und titirt mit Normaloxalsäure zurück. Die so gefundene Differenz entspricht der durch die Essigsäure neutralisirten Sodalösung.

R. Fresenius (2) wendet eine geeignete Combination der Gewichts- und der Maßanalyse zu einer einfachen Bestimmungsmethode von *Bleizuckerarten* an. Er löst eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Bleizuckers in einem Meßkolben auf, fällt mit einem kleinen Ueberschuß titrirter Schwefelsäure alles Bleioxyd aus. Füllt man hierauf den Meßkolben bis zur Marke, fügt noch so viel Wasser hinzu als dem Volum des gefällten Bleisulfats entspricht (welches man, da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken, leicht berechnen kann), so hat man die gesammte Essigsäure und den kleinen Schwefelsäureüberschuß in einem genau bekannten Flüssigkeitsvolumen. Bestimmt man nun in einem abgemessenen Flüssigkeitsvolumen die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, so läßt sich daraus, da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war, die Menge des Bleioxyds leicht berechnen. Bestimmt man ferner in einem anderen abgemessenen Theil der Flüssigkeit die Menge titrirter Natronlauge, welche zur Sättigung nothwendig ist und zieht man davon die gefundene Schwefelsäure ab, so hat man die der Essigsäure entsprechende Natronlauge, woraus sich jene leicht berechnen läßt.

Auf einem ähnlichen Princip beruht auch die von Demselben (3) zur Bestimmung des *holzessigs. Kalks* angegebene Methode. Man wägt 5 g des zu untersuchenden essigs. Kalks ab, bringt sie in einen Viertelliterkolben, löst in etwa 150 cbcm Wasser und fügt ohne zu filtriren 70 cbcm Normaloxalsäure-

(1) Chem. News 39, 66. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 80. —

(3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 153.

lösung zu, füllt bis zur Marke, setzt was dem Volumen des gebildeten Calcium schüttelt tüchtig durch, läßt absitzen trockenes Filter etwa 200 cbcm ab. 100 cbcm des Filtrats die Gesamtsäure (Essigsäure und Buttersäure) und überschüssig mittelst titrirter Natronlauge, in weiterer durch Fällen mit reinem essigs. Kalk säure. Zieht man die letztere von der ab, läßt sich aus der Differenz die in 5 g wesene unreine Essigsäure berechnen.

Strohl (1) gründet auf die Eigenschaft, in verdünnter Essigsäure unlöslich, in H_2O zu sein, ein Verfahren zum Nachweis *Essig*. Er versetzt zu diesem Zweck mit äquivalenten Mengen Ammoniak eine verdünnte Lösung, da in einem reinen deutlich sichtbare Trübung entsteht. Da hat Er dann ermittelt, wie viel von H_2O dazu gehört, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Werden zu 50 cbcm Essig 0.5 cbcm H_2O Liter 1.5 Aequivalent enthalten sollen schwindet der Niederschlag vollständig. Liter mehr als 2.85 g Salzsäure oder 4.170 g Schwefelsäure enthält.

Fr. Mohr (2) benutzt zur Erkennung von Eisen im Essig, in der Weinsäure, bei Vergiftungen mit Eisen. Eine sehr verdünnte, reine essigs. Eisen wird durch Rhodankalium gelöst. Bringt man aber eine Spur einer Mine (Salzsäure, Salpetersäure) hinzu, so tritt rothe Farbe des Eisenrhodanids ein. P

(1) Journal de Pharm. et Chim. [4] 30, 1 269; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 459. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 831.

ische Säuren zeigen diese Reaction nicht. Die rothe Farbe kann durch essigs. Natron oder durch Oxalsäure wieder zum Verschwinden gebracht werden. Fast noch empfindlicher ist eine Mischung von Jodkaliumstärke mit essigs. Eisen, welche auf Zusatz einer Spur Mineralsäure unter Bildung von Jodstärke gebläut wird. Zum Nachweis der freien Schwefelsäure lässt sich auch noch die Schwärzung von Rohrzucker oder Filtrirpapier, welche beim Trocknen auf dem Wasserbad eintritt, oder die Thatsache, dass die schwefels. Salze in Alkohol unlöslich sind, verwenden.

O. Meister (1) löst bei *Seifenuntersuchungen* 80 bis 100 g aus verschiedenen Stellen der Seifentafel in 1 l Wasser auf und führt die einzelnen Bestimmungen mit je 50 bis 100 ccm dieser Seifenlösung aus. Die Bestimmung des Trockengehaltes wird durch Trocknen in einem tarirten Kölbchen bei 130 bis 140° mit gleichzeitigem Durchsaugen von heisser Luft vorgenommen. Die Fettsäure wird mit Salzsäure abgeschieden, mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und im Wasserstoffstrom völlig getrocknet. Zur Titration des Alkalis verwendet Er als Indicator das Eosin (Tetrabromfluorescein). Zur raschen Vergleichung verschiedener Seifensorten benutzt Er eine Titrimethode, welche auf einer Umkehrung der Clark'schen Härtebestimmung (2) beruht, indem Er mit einer verdünnten Baryumnitratlösung, welche auf eine Normalseife eingestellt ist, eine beliebige Seifenlösung bis zum Verschwinden des Schaumes titrirt. Statt Baryumnitrat verwendet man noch besser eine Zehntelnormal-Bleinitratlösung, da sich mit Jodkaliumpapier sehr genau der Punkt bestimmen lässt, wo alle Seife als unlösliches Bleipflaster ausgeschieden ist.

J. J. Coleman (3) bespricht in mehreren ausführlichen Abhandlungen die Methoden, welche zur Entdeckung von Verfälschungen *der fetten Oele* angewendet werden können. Er regt den Färbungen, welche durch conc. Schwefelsäure, Aetz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1743 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1850, 608. — (3) Chem. News 39, 140, 149, 158, 170.

natron, Salpetersäure u. s. w. hervorgebracht werden und welche besonders von Calvert (1) Heidenreich, Penot und Marchand (2) genauer studirt wurden, wenig Werth bei, hält dagegen die Bestimmung des spec. Gewichts, die Ermittlung der relativen Consistenz in einem etwas von Ihm modificirten Schübler'schen Apparate, des Temperaturgrades, welcher beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt und der nach Fehling (3) für verschiedene Oele verschieden sein soll, so wie die Zeitdauer, welche mit dem Oel getränkte Baumwollenlappen brauchen, um in einem auf 90 bis 95° erhitzten Luftbade in rasche Verbrennung überzugehen und die von Ihm und Gelatly genauer bestimmt wurde, für viel charakteristischere Unterscheidungsmittel. Eine Beimengung von Mineral- und Harzölen erkennt man nach Ihm leicht durch die fluorescirenden Eigenschaften und den stark hervortretenden brennend aromatischen Geschmack, welche sie den damit verfälschten Oelen mittheilen.

Nach dem „American Chemist“ (4) soll in Schottland ein zur Verfälschung von *Olivenöl* besonders präparirtes Mineralöl dargestellt werden, welches man jedoch leicht durch seine Unverseifbarkeit mittelst Alkalien erkennen kann.

Die „Pharmaceutische Zeitung“ (5) empfiehlt zur Erkennung einer Verfälschung *des Leinöls mit Leberthran*, 10 Gew.-Thl. des Oels mit 3 Gew.-Thl. Salpetersäure des Handels in einem Cylinder zu mischen und so lange stehen zu lassen, bis die beiden Schichten sich wieder von einander getrennt haben. Bei Gegenwart von Leberthran wird die Oelschicht dunkelbraun bis schwärzlich und die Säure orange bis gelbbraun, während reines Oel durch diese Behandlung Anfangs wassergrün, später schmutzig gelbgrün wird und die Säure eine hellgelbe Farbe annimmt.

(1) Jahresber. f. 1854, 751. — (2) Jahresber. f. 1858, 689. — (3) Jahresber. f. 1858, 688. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 339. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 13, 366; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 469.

R. Blochmann (1) führt die directe Bestimmung des *Acetylen*s in Gasgemischen in der Weise aus, daß Er den Kupfergehalt des beim Hindurchleiten von Acetylen durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstehenden Niederschlags ermittelt. Er hat zu diesem Zweck die Zusammensetzung des Acetylenkupfers aufs Neue festgestellt und dieselbe gleich $C_2H_2Cu_2O$ gefunden. Man hat bei dieser Methode große Sorgfalt auf das Auswaschen des Niederschlags zu verwenden und so lange mit warmem ammoniakalischem Wasser auszuwaschen, bis sich dasselbe nicht mehr blau färbt. Diese Methode soll, namentlich wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen Acetylen handelt, gegenüber der von Berthelot (2) und Landolt (3) angegebenen, das Acetylen aus dem Niederschlag frei zu machen und dem Volumen nach zu bestimmen, einige Vorzüge besitzen.

C. Besana (4) führt die *Analyse schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe* in der Weise aus, daß Er sie mit Kupferoxyd in einer gewogenen und mit Stickgas gefüllten Röhre verbrennt und aus dem Sauerstoffverbrauch (Gewichtsverlust der Röhre minus der bekannten Substanzmenge) indirect die Zusammensetzung berechnet.

J. C. Bell (5) führt die Bestimmung des *Wassers im rohen Paraffin* durch vorsichtige Destillation desselben aus und macht darauf aufmerksam, daß, da das Wasser nur mechanisch beigemischt sei, es für das Resultat nicht gleichgültig sei, in welcher Weise die zur Bestimmung verwendete Probe von der Ladung genommen werde.

T. H. Davis (6) empfiehlt die Luck'sche Methode (7) zur Bestimmung des *Anthracens*, weil genauere Resultate gebend, als die „Alkoholprobe“ und die „Schwefelkohlenstoffprobe.“

Auch R. Lucas (8) hat die Anthrachinonmethode der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 274; Zeitschr. anal. Chem. 1874 326. — (2) Jahresber. f. 1862, 441. — (3) Jahresber. f. 1864, 807. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 591 (Corresp.). — (5) Chem. News 30, 57. — (6) Chem. News 30, 169. — (7) Jahresber. f. 1878, 950. — (8) Chem. News 30, 190.

Anthracenbestimmung einer Prüfung unterworfen und gefunden, daß reines Anthracen in Wirklichkeit die theoretische Menge von reinem Anthrachinon liefert, daß dagegen fremde Beimengungen, wie Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Carbazol, Pyren, Chrysen und Benzerythren, mit Chromsäure in essigs. Lösung behandelt, in Körper übergeführt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind. Er hat ferner damit die „Schwefelkohlenstoffmethode“ verglichen und diese ganz unbrauchbar gefunden, da weder das nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibende Product aus reinem Anthracen besteht, noch das Anthracen in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich ist, so daß oft ein Viertel des gesamten Anthracengehaltes in Lösung übergeht.

F. Versmann (1) bespricht in einer größeren Abhandlung über Anthracen und Alizarin die verschiedenen Bestimmungsmethoden des *rohen Anthracens*. Nach Ihm geben die „Alkohol-“ und „Schwefelkohlenstoffprobe“ nur sehr angenäherte Resultate, aber auch die „Anthrachinonprobe“ soll keine ganz zuverlässigen Resultate geben, da die wichtigsten Verunreinigungen des Rohanthracens, Phenanthren und Chrysen, gleichfalls Chinone liefern, welche in Kalilauge nicht löslich sind, so daß die Resultate nach dieser Methode leicht zu hoch ausfallen.

E. Luck (2) giebt in einem Nachtrag zu Seiner (3) früheren Arbeit zu, daß unter Umständen das erhaltene Anthrachinon mit den Chinonen des Chrysens und Phenanthrens verunreinigt sein könne, daß dies aber nur geschähe, wenn man die wiederholte Behandlung desselben mit Essigsäure und Chromsäure unterlasse. Er hebt daher nochmals hervor, daß man die Oxydation erst dann als beendet ansehen könne, wenn nach mindestens halbstündigem Kochen, vom letzten Chromsäurezusatz an gerechnet, die Chromsäure nicht mehr reducirt werde. Leichter und bequemer erreiche man diesen Zweck, wenn man

(1) Chem. News 30, 218 u. 222. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 251. — (3) Jahresber. f. 1873, 957.

das auf gewöhnliche Weise durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäurelösung erhaltene Chinon in alkalischer Flüssigkeit mit übermangans. Kali behandle, wodurch die anderen Chinone mit großer Leichtigkeit zerstört würden, während reines Anthrachinon davon nicht angegriffen wird. Wird nach 5 Minuten langem Kochen die Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt, so wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und das überschüssige Permanganat, so wie das ausgeschiedene Manganhyperoxyd durch Oxalsäure entfernt und das völlig reine Anthrachinon filtrirt, gewaschen, mit heißer Natronlauge behandelt, nochmals gewaschen und getrocknet. Wenn das zu untersuchende Anthracen fein vertheilte Kohle enthält, so bleibt dieselbe auch dem Anthrachinon beigemennt; will man diese beseitigen, so hat man die Filtration der essigsauren Lösung des Anthracens vor der Oxydation vorzunehmen. Den Uebelstand, daß manchmal das Anthrachinon nach dem Trocknen sich nicht quantitativ genau vom Filter ablöse, schreibt Er einer nicht hinreichend krystallinischen Beschaffenheit des Anthrachinons zu. Liegt daher ein aus verschiedenen Gründen schlecht gebildetes Anthrachinon vor, so vermeidet man diese Fehlerquelle, wenn man dasselbe im feuchten Zustande in eine gewogene Platinschale spritzt und nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° wägt.

Nach E. Pollacci (1) zeigen die Reactionen auf *Phenol* in wässriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen :

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk	$\frac{1}{2000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid	$\frac{1}{2000}$
Gelbfärbung mit heißer Salpetersäure	$\frac{1}{6000}$
Gelbliche Fällung mit Bromwasser	$\frac{1}{12500}$
Braune Fällung mit Schwefel und Kaliumchromat	$\frac{1}{2000}$

Seine Angabe, daß durch letztere Reaction das Phenol am besten charakterisirt werde, wurde durch J. Tasca-Lanza (2) zurückgewiesen.

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 8; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 860 (Corresp.).
— (2) Gazz. chim. ital. 1874, 6.

Ch. Rice (1) prüft auf *Phenol* in folgender Weise. Man giebt in ein Reagensglas 10 g Kaliumchlorat, übergießt dieses etwa einen Zoll hoch mit conc. Salzsäure und läßt die Gasentwicklung eine Minute lang gehen, verdünnt darauf mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Volum Wasser, entfernt die in dem Rohr befindlichen Gase durch Ausblasen mit einem gebogenen Glasrohr, überschichtet vorsichtig mit Ammoniak und entfernt die Salmiaknebel durch Ausblasen. Läßt man darauf von der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen am Rande des Glases heruntergleiten, so wird an der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten, wenn Carbolsäure zugegen, eine dunkelbraune Färbung erscheinen, die bald durch alle Schattirungen von rothbraun, blutroth, rosenroth u. s. w. geht, je nach der Quantität der vorhandenen Carbolsäure.

F. Lorenz (2) hat die von Rosenstiehl (3) angegebene Methode der Bestimmung von *Paratoluidin* neben *Orthotoluidin* dadurch empfindlicher gemacht, daß Er das Ende der Reaction durch Lackmuspapier erkennt, welches, sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist, geröthet wird, indem das in Aether lösliche oxals. Orthotoluidin die Eigenschaft besitzt, Lackmuspapier zu röthen. Noch genauer soll die Bestimmung ausfallen, wenn ein Ueberschuß der Oxalsäurelösung hinzugefügt und das ausgeschiedene oxals. Paratoluidin abfiltrirt wird. Das Filtrat wird nach dem Abdunsten des Aethers in Wasser gelöst und mit Zehntel-Normalnatronlauge titirt.

H. Goldschmidt (4) giebt eine Anleitung zur Erkennung der im Handel gewöhnlich vorkommenden *Theerfarbstoffe*: 1) *Roth*: Fuchsin, Saffranin und Corallin unterscheiden sich leicht durch ihr Verhalten gegen eine Säure. Die wässrige Fuchsinlösung wird gelb gefärbt, die des Saffranins blauviolett und aus der Corallinlösung wird ein orangegelber Körper niedergeschlagen. 2) *Violett*. Phenylviolett, Jodviolett und Methyl-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 237 aus Americ. Journ. of Pharm. 45, 98. — (2) Ann. Chem. Pharm. 173, 190. — (3) Jahresber. f. 1872, 922. — (4) Dingl. pol. J. 214, 173 aus Musterzeitung 1874, 68.

violett lassen sich erkennen, wenn man die weingeistige Lösung mit Ammoniak versetzt; wird die Lösung roth, so war der Farbstoff Phenylviolett, wird sie vollständig entfärbt, Jod- oder Methylviolett. Um diese beiden zu unterscheiden, löst man in Wasser und versetzt mit Ammoniak. Jodviolett wird dadurch entfärbt und giebt eine klare Lösung, Methylviolett wird dagegen unter Trübung farblos. 3) *Blau* : Anilinblau und Alkali-blau erkennt man leicht daran, daß das erstere immer eine blaue Lösung giebt, während die Lösung des letzteren farblos ist und erst auf Zusatz einer Säure blau wird. 4) *Grün* : Aldehydgrün und Jodgrün. Man prüft zunächst auf die Löslichkeit in Wasser; löst sich der Farbstoff, so ist er Jodgrün, löst er sich nicht, so löst man ihn in Alkohol und versetzt mit Cyankalium. Wird die Lösung farblos, so hatte man es mit Aldehydgrün, wird sie dagegen braun, mit pikrins. Jodgrün zu thun. 5) *Gelb* : Pikrinsäure und Naphtalingelb. Man löst eine Probe in Wasser, versetzt mit Cyankaliumlösung und erhitzt. Färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, so ist der Farbstoff Pikrinsäure, färbt er sich nur dunkler, Naphtalingelb. Ob man es mit freier Pikrinsäure oder mit einem pikrins. Salz zu thun hat, erkennt man durch die Löslichkeit der ersteren in Benzin. 6) *Orange* : Gelbes Corallin, die Salze von Chrysanilin und Chrysotöluidin, Victoriaorange und ein Gemenge von Naphtalingelb und Fuchsin (Anilinorange). Man übergießt eine Probe mit Ammoniak; löst sie sich darin mit rother Farbe, so hat man entweder Corallin oder eine Chrysanilinverbindung vor sich, zu deren Unterscheidung man in die Lösung Zink und Schwefelsäure bringt. Wird die Flüssigkeit entfärbt, so war der Körper Corallin, behält sie ihre Farbe, Chrysanilin. Tritt durch Ammoniak keine rothe Färbung ein, so löst man den Farbstoff in Wasser und versetzt mit einer Säure; entsteht keine Veränderung, so war Chrysotöluidin, entsteht eine Fällung, Victoriaorange oder die Mischung vorhanden. Zur Unterscheidung der beiden versetzt man die wässerige Lösung mit Cyankalium; wird beim Erhitzen die Flüssigkeit braun, so war der Farbstoff Victoriaorange, wird die Flüssigkeit nur wenig verändert, das

menge von Naphtalingelb
in, Marron, Grenat und z
nol, ein zweites aus Phenyl
; der Substanz mit Salzsä
Marron vor sich; bringt
so versetzt man einen T
teht ein Niederschlag, so i
Phenylendiamin bereitetes
ungelos, so ist sie Grenat
Anilinbraun unterscheiden
nkalium einen Niederschlag
h nicht verändert wird.

F. Fol (1) giebt eine A
e auf die Hauptfarben blau,
andlung, welche keinen g
die Prüfung auf folgende
, Berlinerblau, Anilinblau,
insäure, Curcuma, Gelbhol
oth : Cochenille, Rothholz
rün : Pikrinsäure mit Indi
e Pflanzenfarbstoffe mit
, Anilingrün (Aldehydgrün
olett, Jodviolett, Krappvio
pecheholzviolett, Cochenill
Die Reinmann'sche Färl
idung des *Saffranins* von
endes Verfahren. Hat ma
gt man einige Körnchen d
it dieselben mit 6 Trop
nsein löst sich mit braunroth
l die Lösung zuerst grün,
Saffranin in Alkohol ist
sig rosa, im auffallenden Li

(1) Dingl. pol. J. 212, 520. —

Fuchsinlösung zeigt diesen Dichroismus nicht. Gefärbte Stoffe werden zu dieser Untersuchung mit Alkohol gekocht, welcher den Farbstoff aufnimmt; sie lassen sich auch noch durch folgendes Verhalten unterscheiden. Beim Erwärmen mit verdünnter Seifenlösung wird der mit Fuchsin gefärbte Stoff heller, der mit Saffranin gefärbte bleibt unverändert; mit Sodalösung erwärmt wird Fuchsin fast gänzlich entfärbt, Saffranin bleibt unverändert. Uebergießt man den gefärbten Stoff mit salzsäurehaltigem Wasser und stellt ein Zinkblech hinein, so wird Fuchsin entfärbt, sobald die Wasserstoffentwicklung beginnt. Saffranin bleibt dagegen einige Minuten unverändert und wird schließlich gelb.

Nach Nicklès (1) betupft man zur Unterscheidung des *Berlinerblaus* von *Indigo* und *Anilinblau* auf damit gefärbten Zeugen den betreffenden Stoff mit einer wässerigen Lösung von Fluorkalium und leitet einen Strom von Wasserdampf auf die betupfte Stelle; bei Gegenwart von Berlinerblau entsteht ein weißer Fleck.

A. Müller (2) gründet auf die Entfärbung der Indigblauschwefelsäure durch hydroschweflige Säure eine Bestimmung des *Indigos*. Die Titerstellung der hydroschwefligen Säure mit Kupfervitriol, so wie die Ausführung der Titration bei vollkommenem Luftabschluß wird auf die schon früher (3) angegebene Weise erreicht. Er findet, daß 1 Mol. CuSO_4 zur Entfärbung genau dieselbe Menge hydroschweflige Säure bedarf, wie 1 Mol. reines Indigblau.

H. Brunner (4) hat ein Reactionsschema für die Erkennung von *Alkaloiden* u. s. w. nach dem Verfahren von Stas-Otto zusammengestellt.

Y von (5) empfiehlt das *Kalium-Wismuthjodid als Reagens*

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 88 aus Polytechn. Notizblatt 26, 31. —

(2) Am. Chemist 5, 128 übersetzt aus Bull. de la soc. industrielle de Mulhouse, Januar 1874. — (3) Jahresber. f. 1872, 875 u. f. 1873, 981. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 72. — (5) Pharm. J. Trans. [8] 4, 1014 aus Répert. de Pharm. 2, 335.

auf *Alkaloide* und giebt eine genaue Beschreibung desselben. In einer alkaloidhaltigen steht auf Zusatz desselben ein mehr oder weniger gelber Niederschlag, der übrigens keine Consistenz zu haben scheint.

Fr. Selmi (1) berichtet über den Nachweis der *Alkaloide*. Er dampft den durch Aetzalkali- und Aetzessigsäurehaltigem Alkohol erhaltenen Extract bis zum Syrup ab, versetzt mit frisch gelöschtem Aetzbaryt und schüttelt die Pulver nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Glaspulver freiem Aether aus. Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand wird zur weiteren Reinigung mit etwas angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung dampft und einige Stunden in geschlossener Gefäßmässiger Wärme mit frisch gefälltem Bleioxyd schließt sich die Alkaloide wieder mit Aether ab. Selmi berichtet ferner über das mikrochemische Verhalten von Valerianin, Solanidin, Nicotin, Brucin, Strychnin und combinirten Reagentien. Zum Nachweis der Alkaloide wandelt Er zunächst den größten Theil der Substanz in Blau, führt dieses durch Kochen mit Quecksilberoxyd über, zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff, benutzt die entstehende Lösung zur Ueberführung in Rhodanid. Er ist überhaupt bestrebt, mit einer kleinen Menge Substanz möglichst viele charakteristische Reactionen zu führen. Er (2) bespricht noch die von Ihm erhaltenen *alkaloidartigen Substanzen*, die von anderen Chemikern (4) erhalten wurden, welche phosphorfrei sei, beim Verbrennen eine kleine Menge Asche hinterlasse, und daß dieselbe de-

(1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 80 (Corresp.). — (2) Ber. 1874, 1641 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 1; al processo per la ricerca delle sostanze velenose. Bollettino di chimica. f. 1876, 898. — (4) Dieser Bericht S. 877.

loïden sehr hartnäckig anhänge und deren Reinigung erschwere. Schliesslich macht Er noch auf das Freiwerden von *Wasserstoff* bei *Hefe-* und *Pilzvegetationen* aufmerksam und daß dadurch Arsen, Antimon, Schwefel, Schwefelantimon in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt würden, wodurch Er die Bildung von Arsenwasserstoff aus arsenhaltigen Tapeten zu erklären sucht. Salpeter werde zuerst in Nitrit, dann in Ammoniak verwandelt, auch scheine der Stickstoff in Berührung mit Pilzpflanzen, verwesendem Holz u. s. w. in Ammoniak übergeführt zu werden.

F. Schrage (1) hat die Methode von Stoddart (2) zur Erkennung der *Chinaalkaloïde* vergleichend geprüft und gefunden, daß sich unter gewissen Bedingungen sehr charakteristische Reactionen erhalten lassen. Die Chinaalkaloïdlösungen müssen ohne Zusatz von freier Säure bei einer die herrschende Temperatur höchstens um 10° übersteigenden Wärme dargestellt sein; die Rhodankaliumlösung muß sehr concentrirt (gleiche Theile), bei sehr schwer löslichen Salzen, wie Chininsulfat, sogar besser in fester Form verwendet werden. Bringt man unter Beobachtung dieser Kautelen einen Tropfen der filtrirten Alkaloidlösung und daneben einen Tropfen der Rhodankaliumlösung oder ein Körnchen des festen Salzes auf einen Objectträger und bedeckt dann mit einem Deckgläschen, so daß beide Tropfen zusammenfließen und läßt eine halbe Stunde lang ruhig stehen, so bemerkt man eine Trübung, welche sich unter dem Mikroskop als Krystalle ausweist. Die *Chininsalze* zeigen dünne Spiesse, die strahlenförmig um einen Punkt geordnet sind, die *Cinchoninsalze* derbere, fächerartig von einem Punkt ausgehende Strahlen, die *Chinidinsalze* runde Tropfen, die sich wie Kettenpilze aneinander reihen und mit kleinen Zweigen von Laubmoosen vergleichbar sind.

Perret (3) benutzt zur Bestimmung des *Chinins* in China-

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 504. — (2) Jahresber. f. 1864, 445. — (3) Deutsch. oh. Ges. Ber. 1874, 735; Dingl. pol. J. 313, 262.

Prüf. des Chinins auf Morphin. — Abscheidung von Morphin.

Die Fähigkeit des kiesel. Natrons, die Alkaloide aufzunehmen sie zu verändern. Er erhitzt 10 g Rinde mit 50 g kochendem Alkohol, der 5 g stark alkalische Wasserglaslösung (Beaumé enthält, filtrirt nach 10 Minuten und wieder diese Operation noch zwei Mal, zuerst mit 30 g Alkohol 5 g Wasserglas, zuletzt mit 20 g Alkohol. Die verschiedenen Filtrate werden zur Syrupdicke verdampft, mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Chininsulfat als solches oxals. Salz niedergeschlagen und gewogen.

Frederking (1) löst zur Prüfung des *Chinins* auf das Chininsalz in der 3-fachen Menge Ammoniak und schüttelt mit Aether. War das Präparat rein, so scheidet sich in der Aetherschicht eine klare wässrige Lösung ab, war es unrein, so bemerkt man zwischen beiden Schichten einen weißen Niederschlag, welcher Cinchonin oder Morphin sein kann und sich durch Abfiltriren und nach bekannten Methoden untersucht.

Für denselben Zweck schüttelt L. W. Jassoy (2) das Chinin mit dem 20-fachen Gewicht Wasser, wobei die Morphinsalze in Lösung gehen und prüft das Filtrat mit Jodsäure auf Morphin.

Reich (3) benutzt die Eigenschaft der Morphinsalze, durch kohlens. Alkalien gefällt zu werden, zur Abscheidung von Morphin bei toxikologischen Analysen. Die mit Aether so weit als möglich entfärbte saure Lösung der Alkaloide wird durch Zugabe desselben erwärmt und unter Vermeidung zu starker Kohlensäureentwicklung mit doppelt-kohlens. Natron alkalisch gemacht, zur Entfernung aller Kohlensäure gelinde geschüttelt und nach dem Erkalten wieder mit Aether geschüttelt, worin die löslichen Alkaloide vom gefällten Morphin zu

Ann. Zeitschr. Pharm. 1874, 98; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 456. — Pharm. [3] 4, 517; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 456. — (3) N. Rep. Pharm., 309 aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1874, Nr. 5; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 550.

trennen. Hinterläßt der verdunstete Aether keinen Rückstand mehr, so wird das ausgeschiedene Morphin abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und zuletzt aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Diese Methode hat noch den Vortheil, daß die Anwendung von Natronlauge vermieden wird, welche gewöhnlich die Lösung dunkler färbt und dem ganzen Gemisch einen unangenehmen Geruch giebt.

G. Nadler (1) benutzt eine ammoniakalische Kupferlösung als empfindliches Reagens auf *Morphin*, indem dieselbe beim Kochen damit ihre brillant blaue Farbe verliert und deutlich grünblau wird. Man benutzt eine wasserhelle Lösung von Morphin, die man stark alkalisch gemacht hat und setzt Kupferoxydammoniak tropfenweise zu, bis eine lichtblaue Farbe eintritt und kocht ein bis zwei Mal auf. 1 mg Morphin in 1000-facher Verdünnung soll sich noch unzweifelhaft nachweisen lassen. Andere Alkaloide beeinträchtigen diese Reaction nicht. — Eine weitere Reaction auf Morphin gründet Derselbe (2) auf das Verhalten des Sulfomorphids, durch Ammoniak gefällt zu werden, sich rasch röthlich-braun zu färben und beim Schütteln mit Chloroform mit schön rosarother Farbe in Lösung zu gehen. Da das Sulfomorphid leicht entsteht, wenn Morphin mit einer Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser auf 150° erhitzt wird, so kann das angegebene Verhalten zu einer rasch und sicher auszuführenden Reaction auf Morphin und Codein benutzt werden. — Grove (3) prüft auf Morphin, indem Er die Substanz mit 6 Tropfen conc. Schwefelsäure übergießt und ein kleines Körnchen überchlors. Kali, das absolut frei von chlors. Kali sein muß, hinzusetzt. Bei Gegenwart von Morphin färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. — Genau dieselbe Reaction wird von L. Siebold (4) angegeben.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 235 aus Arch. d. Pharm. 303, 558. —

(2) Ebendas. aus Pharm. Centralhalle 1873, 346. — (3) Ebendas. aus Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 1874, 120. — (4) Ebendas. aus Americ. Journ. of Pharm. 45, 514.

A. Vogel (1) theilt eine neue Reaction auf *Narceïn* mit. Uebergießt man dasselbe in einem Uhrglas mit Chlorwasser und setzt unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief blutrothe Färbung, welche in einem Ueberschuß von Ammoniak, so wie beim Erwärmen nicht verschwindet.

Nach K. Calmberg (2) ist die in der Pharmacopöe angegebene Reaction auf *Atropin* mit Schwefel- und Salpetersäure nicht zutreffend, dagegen kann man sich sicher von der Identität desselben mittelst den von Döbereiner und Duflos herrührenden Reactionen mit Goldchlorid und Jodtinctur überzeugen. Das erstere giebt einen schwefelgelben krystallinischen, das letztere einen kermesbraunen Niederschlag.

H. Weppen (3) ist bei einer Prüfung der Schneiderschen Reaction (4) auf Alkaloïde mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker für das *Veratrin* zu folgender ausgezeichneten Reaction gelangt. Vermischt man eine geringe Menge Veratrin mit der vierfachen Menge Rohrzucker und setzt dazu einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure und verreibt das Gemisch innig, so bemerkt man Anfangs keine nennenswerthe Reaction; nach einer Weile wird die Mischung jedoch dunkelgrün gefärbt und diese Farbe geht bald in ein prächtig tiefes Blau über. Diese Reaction beruht, wie die Veratrinreaction mit Schwefelsäure, auf einer Wasserentziehung aus der umgebenden Luft. Man kann dieselbe daher beschleunigen, wenn man auf die dünn ausgebreitete Mischung haucht, oder der Probe ein Tröpfchen Wasser hinzusetzt. Betreffs der Empfindlichkeit der Reaction auf *Morphin* bemerkt Er, daß bei einer Zuckermischung mit $\frac{1}{10}$ mg Morphin auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure noch eine deutliche rosenrothe Färbung wahrzunehmen ist, bei einer solchen mit $\frac{1}{100}$ mg eine Färbung kaum mehr wahrge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 906; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 323. —

(2) Arch. Pharm. [3] 5, 422. — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 112; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 454. — (4) Jahresber. f. 1872, 747.

nommen werden kann, daß jedoch auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser die Reaction eben so stark eintritt, wie bei einer Probe mit $\frac{1}{10}$ mg. Er empfiehlt daher den Zusatz von 1 bis 3 Tröpfchen Bromwasser, wenn es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen Morphin handelt. Das bei dieser Morphinreaction auftretende Roth ist mit dem der Schwefelsäure-Veratrinreaction ohne Zucker sehr ähnlich; eine Verwechselung ist jedoch kaum möglich, da die Röthung des Veratrins durch Zucker aufgehoben wird, auch die auf Wasserzusatz verschwundene rothe Farbe beim Veratrin wieder hervorgerufen werden kann, wenn man concentrirte Schwefelsäure zusetzt, während dies beim Morphin nicht mehr möglich ist.

E. Almquist (1) hat die von Brunner (2) zur Nachweisung des *Digitalins* angewandte Pettenkofer'sche Gallenreaction auch auf andere Körper ausgedehnt und gefunden, daß außer Zucker und den Glycosiden auch noch Stärke, Dextrin, Inulin, Cellulose mit Galle und Schwefelsäure jene rothe Färbung geben und daß man daher, da die übrigen Stoffe sehr häufig den Extracten und Decocten beigemengt sind, die Brunner'sche Reaction nur in dem Falle anwenden dürfe, wenn man das Glycosid vorher in reinem Zustande dargestellt habe.

O. Bach (3) empfiehlt zur Auffindung von *Aloë und ähnlichen Bitterstoffen* in Medicamenten, Liqueuren u. s. w. das folgende Verfahren. Man extrahirt die zur Trockene eingedampfte Flüssigkeit mit Alkohol und verdunstet die erhaltene Lösung unter Zusatz von Sand zur Trockene. Der erhaltene Rückstand wird hierauf gepulvert, mit kaltem Wasser behandelt, die mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeeengt und in der Kälte mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul versetzt. Die Bitterstoffe von Coliquinten und Wermuth fallen sogleich als voluminöse Nieder-

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 515. — (2) Jahresber. f. 1878, 963. — (3) J. pr. Chem. [2] 9, 188; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 457.

schläge aus, welche man durch r und in Salpetersäure löst. Bei bleiben in der gelb gefärbten l. Ist gleichzeitig Wermuth vorhanden braun und die Flocken sind fällt daher das Quecksilber durch dampft das bei Gegenwart von Gegenwart von Wermuth braune handelt es noch warm mit Essig, während Coloquinten zurückbleibt concentrirter Schwefelsäure eine he Reagens (1) eine kirschrothe Lösung beim Eindampfen einen braunen concentrirter Schwefelsäure zu löst und mit Fröhde'schem Reagent grün und endlich violett werdend Quecksilberniederschlag abfiltrirten enthalten sein. Man fällt das Quecksilber setzt das Filtrat mit einer concentrirten Essigsäureacetat. Entsteht ein Niederschlag, scheint dagegen die Flüssigkeit diese auf Gegenwart von Aloë. Wenig Wasser wieder gelöst, mit setzt, so färbt sie sich blutroth, und zian haltende Niederschlag wird dunstet und mit Salpetersäure oder gelb, oder mit Kalilauge behandelt gelb löst. Der beim Behandeln mit Wasser erhaltene Rückstand theile des Lärchenschwammes, der Jalappe enthalten. Zur Trennung Aether, wodurch Lärchenschwamm gehen. Zur Trockene verdampft

(1) Jahresber. f. 1866, 824.

Wärme behandelt wird Lärchenschwamm gelöst, der durch Säure wieder abgeschieden, mit Salpetersäure, worin er unlöslich und concentrirte Schwefelsäure, worin er sich orangefarben löst, nachgewiesen wird, während Scammonium unlöslich zurückbleibt, mit Salpetersäure zu einer gelben Masse aufquillt, in concentrirter Schwefelsäure sich orangefarben löst und beim Stehen eine blutrothe Farbe annimmt. Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Jalappenharz, welches mit Schwefelsäure eine Anfangs braune, nach einiger Zeit sich blutroth färbende Lösung bildet, welche den dem Jalappenharz eigenthümlichen aromatischen Geruch zeigt.

J. Macagno (1) benutzt das Verhalten einer Sublimatlösung beim Erwärmen mit Traubenzucker in neutraler oder schwach saurer Lösung zu Calomel reducirt zu werden, zu einer *volumetrischen Bestimmung des Traubenzuckers*. H. Schiff (2) bemerkt dazu, daß die hierzu nöthigen Grundwerthe empirisch und entschieden unrichtig bestimmt wurden, und daß nach Versuchen von Pasogli diese Reaction keineswegs zu einer quantitativen Methode geeignet ist.

J. M. Milne (3) führt die Bestimmung des *Fruchtzuckers im Rohrzucker* in der bekannten Weise aus, daß Er 5 g desselben mit Wasser auszieht, die Lösung mit basisch-essigs. Blei versetzt, das Ganze auf 1 Volum von 100 cbcm verdünnt und von dieser Lösung nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter einen aliquoten Theil zur Titrirung mit Fehling'scher Lösung verwendet.

G. Krause (4) versetzt zur Bestimmung des *Traubenzuckers in der Rübe* den frisch gepressten Rübensaft mit Bleiessig, filtrirt und entfernt das überschüssige Blei durch Einleiten von Kohlensäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, um jede noch so schwache Acidität des Saftes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 359 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874, 267. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 360. — (3) Chem. News 30, 104. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 244 aus Schweizerische Wochenschrift für Pharm. 1874, 17.

t und mit so viel kohlen. Natron versetzt, bis sie deutlich reagirt und hierauf etwa 15 Minuten lang zum Erhitzen, wieder filtrirt, die 90 bis 100° warme Flüssigkeit erschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt und eine im Wasserbade digerirt. Der Niederschlag von Kupfer wird gewaschen, getrocknet und durch einfaches Glühen feroxyd verwandelt. Bei der ganzen Operation hat man zu achten, möglichst rasch zu arbeiten, um den Saft bald zu erhalten, da bei einer schwachen Säuerung leicht die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker eintreten

Weiss (1) hat einige Beiträge über die quantitative Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege veröffentlicht. Er giebt die Angabe der Lehrbücher, daß die Werthe, welche man an dem Saccharometer erhält, wenn man auf die „Teinte de passage“ einstellt, identisch seien mit denjenigen, die man erhält, wenn man mit Natronlicht arbeitet und auf dunkel einrichtet, ist, sondern daß die Drehungswinkel für Natronlicht und Teinte de passage sich verhalten wie 1 : 1.049. Die Angabe der Lehrbücher, bei der Umwandlung der beim Ablesen am Glas erhaltenen Werthe in solche auf Natronlicht zu Factors 30 : 23 zu bedienen, ist ebenfalls nicht genau, da derselbe von der Tiefe der Färbung des angewandten Glases abhängt. Für ein von ihm angewandtes Glas war dieses Verhältniß 1 : 0.86 oder 30 : 25.8. — Bei Zuckerbestimmungen muß das Entfärben mittelst Bleiessig oder Thierkohle vermieden werden. Hellgefärbte Urine untersucht man am besten mit Natronlicht, stärker gefärbte mit rothem Glas und intensiver Beleuchtung, sehr stark gefärbte geben auch ohne Glas denselben Werth, wie mit diesem. — Für das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers findet Er die Zahl 66.5; Wild fand dieselbe mittelst Seines Polaristrobometers 66.7.

C. Scheibler (1) hat den von Ihm angegebenen Apparat (2) zur Bestimmung des theoretischen Rendements der *Rohzucker* noch bedeutend vereinfacht. Der neue Apparat besteht aus zwei Glaskölbchen, von denen das eine mit einem engen Glasrohr versehen ist, an deren unterem Ende ein weiteres, unten gerade abgeschnittenes kurzes Glasrohr angesetzt ist und das zur Aufnahme des aus einer dicken Filzscheibe bestehenden Filters dient. Das Filter ragt unten etwas aus dem Röhrenstückchen hervor, und die Röhre selbst wird mittelst eines Korks, der den Kolben nicht luftdicht verschließen darf, so tief eingesetzt, daß die untere Filzfläche den möglichst flachen Boden des Kölbchens gerade berührt. Dieser Kolben sammt Zubehör dient als eigentlicher Auswaschapparat, während der mittelst eines Kautschukschlauchs in Verbindung gesetzte Kolben die Function des Saugapparats hat. Die Bestimmung selbst erfolgt in einfacher Weise durch successives Auswaschen des im Kölbchen befindlichen und abgewogenen Rohzuckers mit den von Scheibler früher (3) angegebenen Waschflüssigkeiten, welche der Reihe nach aus den Standgefäßen durch eine zweite Röhre eingeführt und nach der Einwirkung durch Saugen in den zweiten Kolben übergeführt werden. Der ausgewaschene Zucker wird dann wie früher (3) angegeben bestimmt.

A. Heintz (4) macht darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung des *Zuckergehalts der Rüben* nach der indirecten Methode, indem man in dem einfach ausgepressten Saft den Zuckergehalt und im Rübenbrei den Saftgehalt bestimmt, leicht zu hoch ausfallen kann, weil in Folge endosmotischer Vorgänge innerhalb der Zellwand die Zellmembran eine zuckerärmere Lösung zurückhält. Directe Versuche, welche mit vollkommen erschöpftem Rübenmark und einer Zuckerlösung von bestimmtem Zuckergehalt angestellt wurden, ergaben auch das Resultat, daß bei

(1) Dingl. pol. J. 211, 277 aus Zeitschr. des Vereins für Rübenindustrie des deutschen Reichs 22, 304. — (2) Jahresber. f. 1873, 967. — (3) Jahresber. f. 1872, 1080. — (4) Dingl. pol. J. 214, 317; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 262.

mehrtägiger Digestion mit dem Rüben
präparierte Zuckerlösung etwas zuckerreicher

Ch. Viollette (1) theilt wieder
welche zeigen, daß der Coefficient 0·9
wandlung der mit Schwefelsäure eingew
wahren Aschengehalt bei der Analyse
benutze, zu hoch sei, und daß man mit
keit bei Rohzuckeranalysen dafür den C
sehr reinem Zucker sogar 0·7 substituirt

E. Boivin und D. Loiseau (3) ha
Fehling'sche *Kupferlösung* mit destill
und zum Kochen erhitzt Kupferoxyd ab
mehr oder weniger entfärbt, daß dagege
stattfindet, wenn statt destillirtem Wasse
wird. Nach Ihren Versuchen liegt der
nung in einer Dissociation der alkalisch
das reine Wasser, welche jedoch aufg
Wasser eine kleine Menge löslicher Sal

Nach P. Lagrange (4) erhält m
weder beim Kochen für sich noch mit k
dende Fehling'sche *Kupferlösung*, w
Kupfertartrat in 400 Thln. caustischem
destillirtem Wasser löst und die Lösung
Ersatz des verdampften Wassers im Koc
tartrat bereitet man sich entweder aus
des Kupfersulfats mit neutralem weinsä
daß man frisch gefälltes und gut ausg
hydrat in der nöthigen Menge weinsä. N

Cloëz (5) berichtet über das *Fecher*
Instrument, um auf einfache Weise d
wirklichem *Stärkemehl* zu bestimmen.

(1) Compt. rend. 72, 847; Ann. chim. p
resber. t. 1873, 1074. — (3) Compt. rend. 72
72, 1006. — (5) Dingl. pol. J. 222, 397 aus
ment 1873, 568; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 33'

L. B o n d o n n e a u (1) bestätigt, daß die Prüfung mit diesem Instrument gute Resultate gäbe, wenn entweder sehr reine oder sehr verunreinigte Stärke untersucht werde, dagegen ungenaue, wenn die Verunreinigungen 2 bis 3 Proc. betragen.

A. H i l g e r (2) hat vergleichende Versuche über die Bestimmung des *Stärkmehlgehalts* der Kartoffeln mittelst der Hurtzig'schen Waage und auf chemischem Wege angestellt und gefunden, daß die nach Hurtzig erhaltenen Zahlen durchgehends um etwa $\frac{1}{2}$ Proc. zu hoch erhalten werden.

P i n c h o n (3) hat die zur Erkennung verschiedener *Faserstoffe* in Geweben und Gespinnsten dienenden Reactionen schematisch zusammengestellt.

R. B ö t t g e r (4) empfiehlt zur Erkennung von *Baumwolle in leinenen Geweben* ein Verfahren, das darauf beruht, daß die Leinenfaser, wenn man sie in eine alkoholische Lösung von Corallin, hierauf in eine concentrirte wässerige Lösung von kohlens. Natron taucht und schließlich mit Sodalösung mehrmals auswäscht, sich schön rosaroth färbt, während die Baumwollenfaser ungefärbt bleibt.

Nach E. J a c q u e m i n (5) läßt sich zur Entdeckung von *Baumwolle in wollenen oder seidenen Geweben* die Eigenschaft der Chromsäure benutzen, sich mit der Wollen- und Seidenfaser zu verbinden, dagegen die Baumwollenfaser ungefärbt zu lassen.

E. V i t z e b e r t (6) taucht zur Unterscheidung der Fasern des *neuseeländischen Flachses* von denen des *Hanfes* das zu untersuchende Gewebe einige Stunden in die wässerige Lösung einer Anilinfarbe, wäscht mit Wasser und untersucht den Stoff.

(1) Bull. soc. chim. [2] 21, 147; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 467. — (2) Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Hilger XVIII. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 841 aus N. Jahrb. Pharm. 40, 60. — (4) Dingl. pol. J. 213, 862 aus Jahresber. des phys. Vereins, Frankfurt a. M. 1872 u. 1873, S. 70; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 246. — (5) Compt. rend. 79, 528; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 468. — (6) Bull. soc. chim. [2] 21, 545; Chem. Centr. 1874, 570.

Fasern des neuseeländischen Flachses sind dann stark ge-, während die des Hanfes, Flachses u. s. w. weiß geblieben, was besonders deutlich nach dem Waschen des Gewebes Seifenwasser hervortritt.

Schlesinger (1) beschreibt das Aussehen der Faser von *codea Leopoldii* Lem. und *Makrochordion tinctorium* unter Mikroskop und das Verhalten derselben zu den gebräuchlichen Reagentien. Die Fasern der ersteren Pflanze schwellen Kupferoxydammoniak auf, drehen sich um die Achse und in Schlingen und Knoten, während sich ihr Inhalt löst; mit wässriger Jodlösung und dann mit Schwefelsäure behandelt nehmen sie eine gelbrothe Farbe an; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie rasch zersetzt; durch Salpetersäure färben sie gelblich; durch Natronlauge werden die einzelnen Fasern leicht von einander getrennt. Die Fasern der zweiten Pflanze schwellen sich mit Kupferoxydammoniak auf, ohne jedoch ihre Form zu ändern; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie vollständig gelöst; mit Natronlauge schwillt die Zellwand stark auf, ihr Inhalt schrumpft zu einer feinen Linie zusammen, die zuletzt sogar vollständig verschwindet.

E. Fleischer (2) bestimmt die in Fruchtsäften enthaltene Weinsäure und Citronensäure in folgender Weise. Man fällt den möglichst geklärten Saft mit Bleiessig (ist der Saft so schleimig, so verdünnt man ihn mit dem gleichen Volum Alkohol und läßt einige Stunden stehen), wäscht den Niederschlag, welcher alle Weinsäure und Citronensäure, auch Aepfelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure enthält, mit kochendem Alkohol aus, übergießt ihn dann mit Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat, welches Weinsäure, Citronensäure und Aepfelsäure enthält, außerdem durch Farbstoff mehr oder weniger gefärbt ist, wird mit Schwefelammonium versetzt, dann mit Essigsäure angesäuert, wobei das sich bildende Schwefelblei stark

1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 340 aus Journ. de Pharm. et Chim. [4] 161 und Chem. Centr. [3] 4, 648. — (2) Dingl. pol. J. 231, 175; Arch. Pharm. [3] 5, 97.

entfärbend wirkt. Man fällt nun zunächst die Weinsäure durch essigs. Kali und Alkohol, hierauf durch Chlorcalcium und Ammoniak die Citronensäure. Der citronens. Kalk, dem noch äpfels. Kalk beigemengt ist, wird hierauf durch Auskochen mit Kalkwasser von letzterem, der darin löslich ist, getrennt, hierauf in Essigsäure gelöst, mit Bleizucker gefällt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Citronensäure acidimetrisch bestimmt. In einigen Säften ist auch *Traubensäure* enthalten, welche in den Weisteinniederschlag eingeht. Zu ihrer Bestimmung wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniaklösung übersättigt und Chlorcalciumlösung hinzugefügt, wobei die Traubensäure als in Salmiak unlöslicher traubens. Kalk gefällt wird. Die Verfälschungen mancher Weisteine mit Thon, Sand, Gyps u. dergl. lassen sich nach Ihm leicht dadurch erkennen, daß man die zerriebene Substanz mit kalter Kalilauge digerirt, wodurch der Weinstein gelöst wird, während die erdigen Substanzen zurückbleiben.

A. Terreil (1) gründet auf die Absorption des Sauerstoffs durch eine alkalische Gerbsäurelösung eine Methode der *Gerbstoffbestimmung*. Er benutzt dazu eine in halbe cbcm eingetheilte Glasröhre von etwa 130 cbcm Inhalt, welche oben mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Der untere Theil ist ausgezogen und mit einem Glashahne versehen. Zwischen dem Nullpunkt der Theilung und dem Hahne befindet sich ein Raum von 20 cbcm, welcher zur Aufnahme der Kalilauge bestimmt ist. Die Röhre wird zuerst durch Saugen bis zum Nullpunkt mit Kalilauge gefüllt und 0.100 bis 0.200 g der abgewogenen und in Fließpapier eingewickelten Substanz eingeschoben. Der Apparat wird dann geschlossen und durch Umdrehen und Schütteln die Substanz mit der Kalilauge in Berührung gebracht. Nach 24 Stunden ist die Operation beendet, man öffnet den Hahn unter Wasser und liest das absorbirte Sauer-

(1) Compt. rend. 78, 690; Bull. soc. chim. [2] 21, 261; Am. Chemist 4, 454; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 862 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 243.

stoffvolumen ab, woraus sich, da nach Seinen Versuchen 0.100 g reine Gerbsäure 20 cbcm Sauerstoff absorbiren, der Gerbstoffgehalt des untersuchten Objects berechnen läßt. Das Princip dieser Methode wurde schon früher von Mittenzwey (1) angewandt.

M. Prud'homme (2) benutzt die Eigenschaft einer Chlorkalklösung, die Anilinfarben bei Gegenwart von Gerbsäure erst dann zu verändern, wenn aller Gerbstoff zerstört worden ist, zu einer volumetrischen *Gerbstoffbestimmung*. Als Anilinfarbe wendet man am besten das Methylgrün an, von welchem man 2 g in 1 l Wasser löst; die Gerbstofflösung wird durch Auflösen von käuflichem Chlorkalk in seinem 10- bis 15fachen Volumen Wasser bereitet. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt man in ein Becherglas $\frac{1}{4}$ l Wasser und dazu 10 cbcm der Gerbstofflösung, setzt dann aus einer Bürette so lange Chlorkalklösung hinzu, bis die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe angenommen hat. Ist dies eingetreten, so setzt man ein bestimmtes Volumen der Lösung des Anilingrüns hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit wird schmutzig grün, durch die weitere Einwirkung des Chlorkalks, den man tropfenweise so lange hinzugießt, bis eine rein gelbe Nuance ohne Beimengung von Grün erreicht ist, aber heller. Man hat jetzt noch die Quantität von Chlorkalklösung zu bestimmen, welche zur Zerstörung der Farbe des Anilingrüns nothwendig ist, sowie den Versuch in derselben Weise mit einer reinen Tanninlösung von bestimmtem Gehalt auszuführen, um daraus den Gerbstoffgehalt berechnen zu können. Da die gewöhnlichen Gerbstoffe des Handels auch noch andere organische Substanzen enthalten, welche durch Chlorkalk verändert werden, so fällt Er in einer andern Quantität der Gerbstofflösung die Gerbsäure durch eine vorher annähernd zu ermittelnde Quantität Anilingrünlösung als Farblack aus und titirt in dem Filtrat in der angegebenen Weise mit Chlorkalk. Man erhält so, wenn man festgestellt hat, wie viel Tannin noth-

(1) Jahresber. f. 1864, 680. — (2) Bull. soc. chim. [2] 31, 169.

wendig ist, um eine bestimmte Menge Anilingrün zu fällen, diejenige Anzahl verbrauchter cbcm der Chlorkalklösung, welche zur Oxydation der fremden organischen Stoffe nothwendig war.

E. Schmidt (1) hat die Methode der *Gerbsäurebestimmung* von Pribram (2) modificirt und dieselbe in eine volumetrische Bestimmung umgewandelt. Er bedient sich einer Bleizuckerlösung (dargestellt durch Auflösen von 40 g neutralem Bleiacetat in 400 g Alkohol von 92° und Verdünnen mit Wasser zu 1 l), welche auf eine alkoholisch-wässrige Tanninlösung von bestimmtem Gehalt (10 g im Liter) eingestellt ist und von welcher aus einer Bürette zu der gerbstoffhaltenden und auf 60° erwärmten Lösung so lange hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, was man durch die Bildung von gelbem Jodblei beim Zusammenbringen eines Tropfens mit Jodkalium leicht erkennen kann. Zur Darstellung der gerbstoffhaltenden Lösung wird eine abgewogene Menge der gröblich gepulverten Rinde u. s. w. zunächst mit Wasser von 50 bis 60° erschöpft, das Filtrat zur Trockene verdampft und der zurückbleibende Extract in 40 g 92-grädigem Alkohol aufgenommen und die Lösung hierauf mit Wasser auf 100 cbcm verdünnt. Man erreicht auf diese Weise eine Trennung der harzigen und gummiartigen Bestandtheile; der Gerbsäure sind nur noch lösliche organische Salze und Extractivstoffe beigemengt. Da jedoch auch diese unter Umständen das Bleiacetat zu fällen vermögen, so sucht Er eine angenäherte Bestimmung dieser fremden, durch Bleizucker fällbaren Substanzen dadurch zu erreichen, daß Er gleiche Mengen der unreinen Gerbstofflösung und einer reinen Tanninlösung von etwas geringerem Gerbsäuregehalte unter ganz gleichen Umständen und in gleichen Apparaten mit Thierkohle behandelt, wodurch ein Theil der Gerbsäure absorbirt wird, die fremden Substanzen aber nicht zurückgehalten werden sollen. Nimmt man an, daß in beiden Fällen gleich viel Gerbsäure absorbirt wird, so giebt der Mehrverbrauch von Bleizucker-

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 256. — (2) Jahresber. f. 1866, 821.

der unreinen Gerbstofflösung gegenüber der reinen
ng ziemlich angenähert die Menge der fremden Be-
an.

si und Rotondi (1) haben die von Fleck (2) und
vorgeschlagene Methode der *Gerbstoffbestimmung*,
off mit essigs. Kupfer zu fällen, gleichfalls zur ge-
auch maßanalytischen Bestimmung des Tannins an-
Sie finden, daß um 1 Thl. Kupfer in der Form von
scheiden, 1.81 Thl. Tannin erforderlich sind (nach
3 Thl., nach Wolff 1.67 Thl.). Wird jedoch das
at in einem geringen Ueberschuß von kohlens. Am-
öst und diese ammoniakalische Lösung zur Fällung
i verwendet, so werden zur Ausfällung von 1 Thl.
1 Thl. Tannin gebraucht. Der in der ammoniaka-
pferlösung entstehende Niederschlag hat nach Ihnen
 $C_{14}H_4Cu_2(NH_4)_2O_9 + H_2O$. H. Schiff (4) bemerkt
die geringe Uebereinstimmung, welche oft die mittelst
derselben tannimetrischen Methode erhaltenen Re-
gen, ohne Zweifel ihren Grund in der wechselnden
etzung des zum Vergleich angewandten Tannins
schlägt daher vor, die reine Digallussäure, wie sie
er weingeistigen Lösung von Gallussäure und Arsen-
ten wird, als Vergleichungsobject in Anwendung zu
lat das mit essigs. Kupfer gefällte Tannat die Zu-
ung $C_{14}H_4Cu_2O_9$, so verlangt 1 Thl. Kupfer gerade
nd in ammoniakalischer Lösung 2.81 Thl. Digallus-

s und Ramspacher (5) haben die von Hammer (6)
Tanninbestimmungsmethode mit wenigen Modificationen
in Anwendung gebracht. Dieselbe beruht darauf,
'tanninlösung durch Haut filtrirt alles Tannin hinter-

ch. eh. Ges. Ber. 1874, 590 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1874,
Abresber. f. 1867, 863, Anmerk. — (3) Ebendas. — (4) Deutsch.
1874, 590 (Anmerk.). — (5) Dingt. pol. J. 212, 74; Compt.
0; Bull. soc. chim. [2] 22, 241. — (6) Jahresber. f. 1860, 679.

läßt, während die anderen löslichen Substanzen hindurchgehen. Wenn man daher gleiche Quantitäten einer in dieser Weise filtrirten und einer nicht filtrirten Gerbstofflösung verdampft und das Gewicht des ersten Rückstandes von dem des zweiten abzieht, so giebt die Differenz die Menge des von der Haut zurückgehaltenen Tannins. Zur Ausführung dieser Versuche bedienen sie sich einer kleinen Zinktrommel von ca. 6 cm Durchmesser, auf welcher die in Wasser geweichte und abgspälte Haut aufgespannt wird; die andere Seite der Trommel hat einen durchbohrten Boden, in welchem eine Kautschukröhre von 1½ bis 2 m Länge steckt und die in einen Trichter endigt. Durch diesen Trichter wird die Tanninlösung so eingegossen, daß der ganze Apparat erfüllt wird, wonach unter dem Druck dieser Flüssigkeitssäule das Filtriren vor sich geht.

C. Estcourt (1) findet, daß die Löwenthal'sche Methode zur Bestimmung der *Gerbsäure* im Thee nicht anwendbar ist, da der Thee außerdem noch eine beträchtliche Quantität Gallussäure enthält. Er hat dieselbe daher so modificirt, daß Er zuerst in einer bestimmten Theelösung den Gerbstoff durch Kaliumpermanganatlösung, verdünnte Schwefelsäure und Indigolösung bestimmt, dann in einer gleich grossen Quantität derselben Lösung die Gerbsäure durch Leimlösung fällt und das Filtrat aufs Neue mit Chamäleon und Indigolösung titirt. Der Unterschied zwischen beiden Bestimmungen giebt dann die Gerbsäure allein. Er theilt dann noch Versuche mit, welche beweisen, daß mindestens 30 Proc. von sogenanntem reinem Tannin durch Leimlösung nicht fällbar sind, so daß es scheint, als ob diese Menge gar keine Gerbsäure ist, oder daß mehr als 30 Proc. der gebildeten Verbindung in der gewöhnlich gebrauchten Flüssigkeitsmenge löslich sind.

H. R. Procter (2) giebt an, dasselbe Verfahren schon früher angewendet zu haben, ohne jedoch brauchbare Resultate zu erhalten, weil eben die Gerbsäureleimverbindung in über-

(1) Chem. News 39, 109. — (2) Chem. News 39, 51.

flüssiger Leimlösung nicht unbeträchtlich löslich ist, und schlägt r, statt mit Leimlösung auszufällen, eine bestimmte Menge Gerbstofflösung mit gröblich geraspelter gereinigter Haut Absorption der Gerbsäure 4 Stunden lang in Berührung zu sen. Es entspinnt sich darüber eine Discussion zwischen den den Autoren (1).

K. Cranf (2) benutzt zur Erkennung der Reinheit verschiedener *ätherischer und fetter Oele* die Cohäsionsfiguren, welche beim Fallenlassen eines einzelnen Tropfens auf eine Wasserfläche entstehen.

M. Burstyn (3) versetzt zum Nachweis von *Terpentinöl* oder *Rosmarinöl* in *fetten Oelen* dieselben mit dem gleichen Volumen 90 procent. Alkohols, schüttelt tüchtig durch und hebt nach halbstündigem Stehen die klare alkoholische Lösung, welche von den vorhandenen freien Säuren den größten Theil der flüchtigen ätherischen Oele enthält, ab und destillirt auf dem Wasserbade. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe des flüchtigen Oels mit über, welches durch eine entstehende Trübung auf Zusatz von Wasser erkannt werden kann, wenn nicht weniger als 0.1 Volumproc. des flüchtigen Oels im Alkohol geteilt sind. Ist die Menge des flüchtigen Oels geringer, so läßt sich die Gegenwart von Terpentinöl oder Rosmarinöl durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure erkennen, indem an der Trennungsgeschichte beider Flüssigkeiten sofort eine deutlich rosenrothe Färbung eintritt. Diese Reaction ist so empfindlich, daß wenn die alkoholische Lösung nur $\frac{1}{10000}$ ätherisches Oel enthält, dasselbe noch nachgewiesen werden kann.

Ein T. A. in den „Chemical News“ (4) bestimmt einen Nachsatz von *fetttem Oel zu Citronenöl* durch Verseifen des letzteren mit alkoholischem Kali, Abscheiden der Fettsäure durch verdünnte Schwefelsäure und Zusammenschmelzen mit einer abgemessenen Menge Wachs.

(1) Chem. News 30, 68 u. 78. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 242 and American Journal of Pharmacy. — (3) Dingl. pol. J. 314, 300. — (4) Chem. News 30, 295.

K. Calmberg (1) giebt an, daß bei der Prüfung des *Pfeffermünzöls* mit Jod auf seine Reinheit die Mengenverhältnisse wesentlich in Betracht kommen und daß bei viel Jod und wenig Oel stets unter Erhitzung Dämpfe entwickelt werden, auch wenn das Oel vollkommen rein gewesen sei.

F. A. Flückiger (2) macht darauf aufmerksam, daß bei der *Prüfung ätherischer Oele* die complicirte Natur mancher derselben den Werth von optischen und farbigen Reactionen sehr beeinträchtigt, daß man jedoch mittelst derselben eine bestimmte Sorte Oel scharf und sicher zu charakterisiren vermöge. Er zeigt dies an dem *Pfeffermünzöl*. Dasselbe giebt mit wenig Salpetersäure versetzt eine grüne oder blaue, in hohem Grade fluorescirende Flüssigkeit, mit wasserfreiem Chloral nimmt es, wie schon John (3) gefunden hatte, eine braune oder grüne Farbe an. Werden die Proben mit mehreren Sorten Pfeffermünzöl angestellt, so ist es überraschend, wie hier die Reactionen der Salpetersäure oder des Chlorals auseinander gehen. Zwei Sorten Pfeffermünzöl, die sich gegen Salpetersäure ganz gleich verhielten, zeigten ein ganz verschiedenes Verhalten beim Zusatz von Chloral. Nimmt man andere Reactionen, etwa mit concentrirter Schwefelsäure oder Brom vor, so zeigen sich auch hier wieder Eigenthümlichkeiten der Färbung, welche es gestatten, ein Pfeffermünzöl scharf von einem anderen zu unterscheiden.

Nach Wayne (4) ist das sicherste Mittel zur Entdeckung einer Verfälschung des *Copaivabalsams* mit *Ricinusöl* Petroleumäther, welcher den reinen Balsam völlig löst, das Ricinusöl aber ungelöst zurückläßt.

H. Hager (5) versetzt zur Prüfung des *flüssigen Storax* auf eine Verfälschung mit *Terpentin* in einem Reagirglas mit der Hälfte seines Volumens absoluten Alkohols, bewirkt die

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 127. — (2) N. Rep. Pharm. 33, 291. — (3) Jahresber. f. 1873, 470. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 347 aus Americ. Journ. of Pharm. [4] 3, 326. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 247 aus Pharm. Centralhalle 15, 161.

Mischung durch Schütteln und schüttelt nun mehrmals mit dem mehrfachen Volumen Petroleumäther aus. Beim Verdampfen des letzteren bleibt, wenn der Storax rein, ein farbloser, bläulich opalisirender Rückstand von angenehmem Geruch; bei Gegenwart von Terpentin ist er gelblich und von unverkennbarem Geruch nach Terpentin. Der Verdampfungsrückstand beträgt bei gutem flüssigem Storax ca. 50 Proc., geht er über diese Menge, so ist derselbe einer Verfälschung verdächtig.

E. Biltz (1) veröffentlicht eine ausführliche kritische Besprechung der *Prüfung von Arzneimitteln* und zeigt die Unzulänglichkeit und zu Irrthümern veranlassende Fassung des Textes der Pharmacopöe an den Beispielen Jod- und Bromkalium. Die ausführliche Abhandlung gestattet keinen Auszug.

A. H. Allen (2) hat Seine früheren (3) Untersuchungen über die Verfälschung von *Kaffee* und *Thee* vervollständigt und zusammengestellt. Zur Prüfung des *Kaffees* auf Cichorie, Caramel, gebrannte Cerealien und ähnliche Surrogate schlägt Er folgende Versuche vor. 1) Aufstreuen des Pulvers auf die Oberfläche von kaltem Wasser. Der gemahlene Kaffee bleibt in Folge seiner Fettigkeit auf der Oberfläche, während die Cichorie, Caramel u. s. w. entweder rasch zu Boden sinken, oder in dem Wasser sich lösen und ihm eine braune Farbe ertheilen. 2) Mikroskopische Prüfung des so erhaltenen Niederschlags, so wie eines Originalmusters. 3) Bestimmung der Asche und Untersuchung derselben auf Kieselsäure und Eisen. Reiner Kaffee darf nicht mehr als 4.5 Proc. Asche enthalten und muß dieselbe fast vollkommen frei von Kieselsäure sein. Auch die Menge der in Wasser löslichen Asche ist beim Kaffee (ca. 80 Proc.) und der Cichorie (ca. 34 Proc.) sehr verschieden. 4) Bestimmung des spec. Gewichts eines unter bestimmten Verhältnissen gemachten wässerigen Auszuges desselben. Die wässerigen Infusionen der Cichorie und ähnlicher süßer Wurzeln, so wie der

(1) Pharm. Arch. [8] 4, 216; 5, 144 u. 481. — (2) Chem. News 33, 129, 140, 167, 189, 221; 34, 2. — (3) Jahresber. f. 1873, 973.

gebrannten Cerealien haben ein erheblich größeres spec. Gewicht, als der Auszug von reinem Kaffee. 5) Kochen der Probe mit Wasser und Thierkohle und Prüfung des Filtrats nach dem Erkalten auf Stärkemehl mittelst Jodlösung, um einen Zusatz von gebrannten Cerealien nachzuweisen. Außerdem kann das fast drei Mal so starke Färbungsvermögen der Cichorie als des gebrannten Kaffees zur Unterscheidung und Erkennung derselben benutzt werden. Der *Thee* wird gewöhnlich mit mineralischen Substanzen (Sand, Eisenfeile u. s. w.), so wie mit ausgelaugten und wieder getrockneten Theeblättern, mit den Blättern anderer Pflanzen, mit gerbstoffhaltigen Stoffen (Catechu u. s. w.) verfälscht. Von diesen sind die mineralischen Beimengungen leicht nachzuweisen. Zur Erkennung eines Zusatzes von ausgezogenen Theeblättern benutzt Er die Bestimmung des Tannin-, Gummi- und Theingehaltes, so wie die Aschenmenge und des in Wasser löslichen Theiles derselben. Er hat dabei eine neue Methode der *Gerbsäurebestimmung im Thee* angegeben, welche darauf beruht, daß durch essigs. Blei die adstringirenden Substanzen so vollständig ausgefällt werden, daß auf Zusatz einer mit Ammoniak versetzten Ferridcyankaliumlösung keine Färbung mehr eintritt, während ein Tropfen dieses Reagens bei Gegenwart von $\frac{1}{100}$ mg Tannin noch eine deutlich rothe Färbung hervorbringt. Mittelst dieser Methode hat Er den mittleren Tanningehalt eines unverfälschten schwarzen Thees = 10 Proc. gefunden und nie mehr als 1.5 Proc. Abweichung nach oben oder unten beobachtet. Den Gummigehalt bestimmt Er durch Verdampfen des wässerigen Auszuges zum Extract, Ausziehen desselben mit Methylalkohol haltendem Weingeist, Lösen der zurückbleibenden Masse in heißem Wasser, Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, Wägen des Rückstandes, Verbrennen und Wiederwägen desselben. Der Verlust entspricht dann dem Gummi. Das *Thein* ermittelt Er dadurch, daß Er den feingepulverten Thee mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem dünnen Teige anmacht und einige Stunden unter beständigem Umrühren stehen läßt, hierauf die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne bringt, mit kochendem Benzol wiederholt auszieht, das Benzol abdestillirt

und den aus unreinem Thein bestehenden Rückstand in heißem Wasser löst und daraus umkrystallisirt. Es ist ferner wichtig, die Menge des beim Ausziehen des Thees mit heißem Wasser ungelöst bleibenden Theiles zu bestimmen, indem dieser Rückstand bei einem unverfälschten grünen Thee nie über 50 Proc., bei einem schwarzen Thee nie über 60 Proc. beträgt und nur bei einem mit ausgelaugten Theeblättern verfälschten größere Zahlen ergiebt. Auch die Bestimmung des Aschengehaltes und besonders des in Wasser löslichen Theiles derselben ist ein werthvolles Mittel zur Unterscheidung eines reinen Thees von einem gefälschten. Er hat zu diesem Zweck in einer Tabelle den Procentgehalt einer Reihe von Theesorten und getrockneter Blätter anderer Pflanzen an Gesamtasche und in Wasser löslicher Asche zusammengestellt, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Ein reiner Thee enthält im Mittel 5.75 Gesamt- und 3.34 lösliche Asche, ein ausgelaugter Thee nur 4.3 Gesamt- und 0.52 lösliche Asche. Eine Beimengung von Blättern anderer Pflanzen läßt sich am besten durch botanische und mikroskopische Untersuchung feststellen; ein Zusatz von Catechu und anderen adstringirenden Stoffen läßt sich, wenn im Ueberschuß vorhanden, durch den abnorm hohen Procentgehalt an Tannin entdecken; Farbstoffe, wie Indigo, Berlinerblau u. s. w., welche häufig zur Färbung des grünen Thees verwendet werden, können durch Abschlämmen mit Wasser und durch die bekannten Reactionen auf diese Stoffe leicht nachgewiesen werden. Am Schlusse dieser Abhandlungen giebt Er noch eine Zusammenstellung von Analysen einer Anzahl reiner Theesorten, so wie die procentische Zusammensetzung von Theeasche vor und nach dem Ausziehen mit Wasser.

J. R. Leeboddy (1) bestimmt den Gehalt des *Kaffees an Cichorie* auf colorimetrischem Wege. Er zieht 1 g des zu untersuchenden Kaffees und 1 g einer Probemischung aus gleichen Theilen Kaffee und Cichorie vollständig mit Wasser aus, bringt

(1) Chem. News **30**, 248.

beide Lösungen auf gleiches Volumen und vergleicht nun in einem Colorimeter, wie viel cbcm der Probelösung mit der entsprechenden Menge destillirten Wassers versetzt dieselbe Farbe geben, wie 50 cbcm der zu prüfenden Kaffeelösung. Sind A cbcm verbraucht und ist die färbende Kraft der Cichorie m mal gröfser als die des Kaffees, so erhält man den Procentgehalt (\bar{x}) der Cichorie nach folgender Gleichung :

$$\bar{x} = A \frac{m + 1}{m - 1} - \frac{100}{m - 1}$$

und wenn man $m = 3$ setzt :

$$\bar{x} = 2A - 50.$$

In der polytechnischen Gesellschaft zu Berlin (1) wurde die Frage, auf welche Weise der Zusatz von *Cichorie im gekochten Kaffee* zu erkennen sei, dahin beantwortet, dafs der braune Farbstoff der Cichorie durch Eisenoxydsalze nicht gefällt werde, während derjenige des Kaffees durch schwefels. Eisenoxyd blattgrün gefärbt und theilweise in blaugrünen Flocken niedergeschlagen werde. Bei einem gemischten Aufgufs behält daher die über dem durch Eisenoxydsalze hervorgerufenen Niederschlag stehende Flüssigkeit eine bräunlich-gelbe Farbe.

A. Vigen er (2) berichtet über eine mit Ricinussamen stattgefundenene Verfälschung des *Leinöls* und über die Nachweisung dieser Verfälschung.

A. H. Allen (3) bespricht die Verfälschungen des *Senfmehls* und deren Erkennung. Ein Zusatz von Weizenmehl u. s. w. läfst sich leicht durch die Bildung von Jodstärke nachweisen, Curcuma wird unter dem Mikroskop und durch die Borsäure-reaction, sowie durch die fluorescirenden Eigenschaften der weingeistigen Lösung, Gummigutt dadurch, dafs es durch Alkalien geröthet wird, Cayennepfeffer gleichfalls durch das Mikroskop und durch den beissenden Geschmack des alkoholischen Extracts,

(1) Dingl. pol. J. **211**, 78. — (2) Arch. Pharm. [3] **4**, 495. — (3) Chem. News **20**, 116.

mineralische Zusätze durch Einäscherung leicht erkannt. Ueber die Ausdehnung der Verfälschung läßt sich durch Bestimmung des fetten Oels, das bei reinem Senfmehl 35 bis 36 Proc. beträgt, annähernd Aufschluß erhalten.

R. Ulbricht (1) hat die bei der *Weinanalyse* gebräuchlichen analytischen Methoden einer Experimentalkritik unterzogen.

E. Duclaux (2) beschreibt ein neues Verfahren zur Untersuchung und Bestimmung des *Alkoholgehaltes in Weinen*. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, daß wenn Wasser mit Alkohol versetzt wird, zugleich die Dichtigkeit und die Oberflächenspannung der erhaltenen Mischungen vermindert wird, so daß die Zahl der Tropfen zunimmt, welche dieselben liefern, wenn man sie langsam durch eine bestimmte Oeffnung von constanter Weite ausfließen läßt. Er verwendet zu diesem Zwecke eine Tropfenzählpipette von 5 cbcm Inhalt, welche mit der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit gefüllt wird. Man läßt nun ausfließen, indem man dabei die Tropfen zählt und berechnet daraus die Stärke des Weingeistes mit Hülfe von Tabellen, welche für verschiedene Temperaturen entworfen wurden. Bei der Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine kann man die Destillation umgehen und sie einfach durch den Tropfenzähler fließen lassen, da Er beobachtet hat, daß die Oberflächenspannung einzig und allein von dem Alkoholgehalt abhängt. Er hat ferner beobachtet, daß wenn den alkoholischen Mischungen Spuren organischer Substanzen von hohem Molekulargewicht, wie höhere Alkohole, Aether, Ester u. s. w., zugesetzt werden, die Zahl der Tropfen erheblich zunimmt, so daß auch in dieser Richtung der Tropfenzähler zur Verfolgung von Reactionen angewendet werden kann. — J. Salleron (3) nimmt die Priorität, die Capillarerscheinungen zu quantitativen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 77 unter Verweisung auf die Originalabhandlungen Annalen der Oenologie 3, 44; 4, 1. — (2) Compt. rend. 78, 951; Dingl. pol. J. 213, 259. — (3) Compt. rend. 78, 1147; Dingl. pol. J. 214, 339.

Bestimmungen benutzt zu haben, für sich in Anspruch, indem Er schon 1861 die Gesetze, unter welchen das Ausfließen von Flüssigkeiten in Tropfen stattfindet, entwickelt und auf die Anwendung, welche man davon zur Bestimmung des Alkohols in Weinen machen könne, hingedeutet habe. Sein Verfahren, das Er damals angegeben habe, beruhte auf der Bestimmung des Gewichtes einer bestimmten Anzahl, gewöhnlich von 20 Tropfen.

Sonnex (1) gründet eine sichere Unterscheidung des *Traubenweins* von *Obstwein* auf die Thatsachen, daß kein Traubenwein so viel Kali enthält, daß der Ueberschuß, welcher sich nicht als Ditartrat darin befindet, eben so viel beträgt als dieses und daß der Aepfel- oder Birnwein gar kein Ditartrat enthält. Man verdunstet eine Probe (100 g) filtrirten Weins zum Extract und behandelt dasselbe nach dem Erkalten mit einer kalt gesättigten Lösung von Weinstein, sammelt den zurückbleibenden Weinstein auf einem tarirten Filter, trocknet und wiegt ihn. Eine zweite Probe wird eben so behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß man vorher dem Wein 1 g trockenes Natriumbitartrat zusetzt. Das erste Gewicht giebt den vorhandenen Weinstein, das zweite sämmtliches im Wein enthaltene Kali; dieses letztere Gewicht darf sich, wenn der Wein rein ist, nicht bis zum doppelten des ersten erheben.

Nach Pavesi und Rotondi (2) ist zur Bestimmung des relativen *Säuregehalts* in *Wein, Most, Milch* u. s. w. Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator allen anderen alkalischen Flüssigkeiten vorzuziehen, indem es bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht erfordert. Sie (3) haben zu diesem Zwecke die Löslichkeit des Kalks in Wasser aufs Neue bestimmt mit folgenden Resultaten :

Temp.	Kalk in 1 cbcm Lösung	Diff. für 1°	Th. Wasser auf 1 Th. CaO
18°	0·0012717	0·000005	785
19·5	0·0012387	0·000008	806
23	0·0012277		814.

(1) Dingl. pol. J. 214, 424 aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1874, Nr. 40. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 591 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 386. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 817 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, 462.

den obige Werthe auf Weinsäure bezogen, so entspricht dem gesättigtes Kalkwasser :

bei 18° = 0·00840 g.

 $\text{bei } 19.5^\circ = 0.00882 \text{ g.}$

bei 28° = 0.00829 g

bei 28° = 0.00829 g und bei 15° sind 80 ccm Kalkwasser = 0.1 g Weinsäure.

0.1 g Weinsäure.

gefärbten Weinen und Mosten, wo die Angabe des Neutrationpunktes durch den Indicator weniger genau ist, läßt derselbe durch das Auftreten einer großflockigen Trübung nnen. Bei der Bestimmung des Säuregehalts der Milch, das Casein vorher durch Zusatz von fein gepulvertem Kochcoagulirt werden (1).

E. J. Maumené (2) berichtet über eine von E. Grassi bewandte Bestimmungsmethode des *Gerbstoffgehaltes* in *nen*. Ein bestimmtes Volumen Wein wird mäßig mit Al-
l verdünnt und mit caustischem Baryt und wenig Chlor-
onium versetzt, erhitzt und nach dem Erkalten der Nieder-
ig abfiltrirt. Derselbe wird zuerst mit Alkohol, hernach
kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf mit verdünnter heisser
chwefelsäure zersetzt und mit Permanganatlösung titirt. —
ähnliches Verfahren wendet auch Grassi (3) zur directen
immung des *Weinfarbstoffes* (Oenocyanin) an. Der Farb-
wird mittelst Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Wasser
gewaschen, der Farbstoff mittelst Schwefelsäure ausgezogen
mit Permanganatlösung titirt. H. Schiff (3), welcher
ber berichtet, macht auf unterlassene Vorsichtsmaassregeln
merksam und glaubt, daß diese Bestimmungen viel zu hoch
allen.

E. B. Shuttleworth (4) bestätigt die von Lapeyrère (5)•
Erkennung einer *künstlichen Färbung* mit Blauholzextract
iell beim *Portwein* gemachten Angaben. Zur Erkennung
Fuchsin bedient Er sich außer der von Phipson (6) em-

[1] Gazz. chim. ital. 1874, 194. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 41. — Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 359 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1874, — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 466 aus Am. Journ. of Pharm. [4] 4, — (5) Jahresber. f. 1871, 966. — (6) Jahresber. f. 1869, 955.

pflohenen spectroscopischen Prüfung auch noch der von R o m e i (1) vorgeschlagenen Behandlung mit Amylalkohol. Nach Seinen Beobachtungen wird der Farbstoff des ächten Portweins nicht vom Amylalkohol aufgenommen; man braucht daher denselben nicht mit Bleiessig zu fällen, sondern kann direct mit Amylalkohol schütteln.

E. D u c l a u x (2) hat Untersuchungen über den Farbstoff der Rothweine angestellt und denselben mit drei Farbstoffen verglichen, welche gewöhnlich zur *künstlichen Färbung der Rothweine* angewandt werden. Zur Erkennung einer Färbung mit Malvenblüthe bedient Er sich der Einwirkung des Sauerstoffs, wodurch der Farbstoff der Malvenblüthe immer löslicher, der des Weins immer unlöslicher wird. — Zur Nachweisung der Cochenille benutzt Er die von P h i p s o n (3) vorgeschlagene spectroscopische Untersuchung. — Zur Entdeckung des Farbstoffes der Kermesbeere (*Phytolacca decandra*) wendet Er nascirenden Wasserstoff an, wodurch der genannte Farbstoff sofort entfärbt, der des Weines nur langsam verändert werden soll.

E. J a c q u e m i n (4) macht darauf aufmerksam, daß mit Chromsäure gefärbte Wolle in manchen Fällen zur Erkennung einer *künstlichen Weinfärbung* benutzt werden kann. Eine solche Wolle mit natürlichem Wein gekocht nimmt stets eine charakteristisch hellbraune Farbe an, einerlei, woher der Wein stammt. — Die Anilinfarben werden mit ihren ursprünglichen Farben aufgenommen, ohne daß durch das Gelb der Chromsäure eine Abschwächung des Farbentones bemerkbar wird. — Cochenillelösung ist ohne Einwirkung, Brasilienholzextract bewirkt eine dunkelweinrothe, Campecheholzextract eine braune bis schwarzbraune, eine Mischung der beiden eine eisengraue bis schwarze Färbung.

Boussingault (5) findet, daß die Blaufärbung der Guajaktinctur durch *Kirschwasser*, eine Reaction, die man zur Un-

(1) Jahresber. f. 1872, 922. — (2) Compt. rend. 78, 1159; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 1159. — (3) Jahresber. f. 1869, 955. — (4) Compt. rend. 79, 528; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 465. — (5) Compt. rend. 79, 832.

terscheidung des ächten vom nachgemachten vorgeschlagen hat, nur dann eintritt, wenn dasselbe Spuren von Kupfersalzen enthält. Reiner Alkohol von 55° mit einer Spur Kupferacetat versetzt färbt sich nach 2 Minuten mit Guajaklösung blau; diese Reaction tritt momentan ein, wenn man demselben etwas Terpentinöl oder Blausäure zugesetzt hat.

S. Dana Hayes (1) giebt, ohne jedoch specielle Methoden anzuführen, an, daß man die Reinheit und Unverfälschtheit alkoholischer Getränke, wie Whiskey, Brandy u. s. w. durch vergleichende Untersuchungen mit als rein bekannten Getränken dieser Art sehr gut feststellen könne.

Dragendorff (2) theilt Seine in Gemeinschaft mit Kubicki (3) und Jundsill gemachten Erfahrungen bei der Aufsuchung von *Bitterstoffen im Bier* ausführlich mit, unter Beifügung einer Tabelle, welche die Reactionen der isolirten Bitterstoffe übersichtlich zusammengestellt enthält.

M. Löwit (4) hat die von Brunner (5) und Schukoffsky (6) angewandten Methoden zur Bestimmung des *Fettgehaltes der Milch* mit einem Verfahren von Hoppe-Seyler (7), nach welchem das Casein in Natronlauge gelöst und das freigemachte Fett in Aether aufgenommen wird, einer vergleichenden Prüfung unterzogen und gefunden, daß die nach Brunner und Hoppe-Seyler erhaltenen Zahlen mit wünschenswerther Genauigkeit übereinstimmen, dagegen die nach Schukoffsky erlangten Zahlen zu klein ausfallen, weil, wie Er sich noch durch besondere Versuche überzeugete, ein Theil des Fettes im Caseinniederschlag sitzen geblieben war.

J. Horsley (8) bestimmt den *Fettgehalt der Milch* in der Weise, daß Er in eine etwa 11 Zoll lange, an ihrem oberen offenen Ende eingetheilte Glasröhre 15 ccm der zu unter-

(1) Am. Chemist 5, 126. — (2) Dingl. pol. J. 214, 233; Arch. Pharm. [3] 4, 293 u. 389. — (3) Jahresber. f. 1873, 976. — (4) Arch. f. Physiologie 9, 65; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 463. — (5) Jahresber. f. 1873, 975. — (6) Jahresber. f. 1872, 945. — (7) Hoppe-Seyler, Handbuch, 3. Aufl., S. 368. — (8) Chem. News 29, 224.

suchenden Milch bringt, hierauf eine gleich große Menge Aether hinzusetzt und fünf Minuten lang unausgesetzt schüttelt. Eine gleiche Quantität Weingeist wird jetzt hinzugesetzt, wieder fünf Minuten lang geschüttelt und einige Zeit ruhig stehen gelassen, wobei sich das Fett als eine ölige Schicht oben ansammelt und mittelst der in der Röhre angebrachten Theilung direct abgelesen, oder auch mittelst einer Pipette herausgenommen und gewogen werden kann. Das bei dieser Operation sich abscheidende Casein kann durch Filtration getrennt und im Filtrat der Milchzucker und die Salze in bekannter Weise bestimmt werden.

J. A. Wanklyn (1) benutzt zur Bestimmung des *Fettgehaltes der Milch* eine Platinschale, in welcher die Milch zur Trockne verdampft wird und in welche zur nachherigen Extraction des Fettes mit Aether ein umgekehrter kleiner Trichter eingesetzt werden kann.

Nach J. M. Merrick (2) berechnet man den *Wassereinsatz zu Milch* am besten aus dem Procentgehalt an Casein und Fett, indem man nach Chandler annimmt, daß eine normale Milch 7.5 Proc. dieser beiden Bestandtheile enthalte. Er führt als eine für die Genauigkeit der so ausgeführten Milchanalysen sprechende Thatsache an, daß 29 unter 30 Milchverkäufern ihre Strafe bezahlen, ohne einen Einwand gegen die chemische Untersuchung zu machen.

Nach Sacc (3) soll eine unverfälschte *Milch* mit dem gleichen Volum Alkohol 70° Tralles vermischt ein Coagulum geben, welches dasselbe Volumen einnimmt, wie vorher die Milch; auch darf es nicht in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, sondern muß entschieden an die Oberfläche steigen. — L. Merklen (4) hat dieses Verfahren mit reiner und mit wasserhaltiger Milch geprüft, konnte jedoch dabei keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten auffinden.

(1) Chem. News 39, 3. — (2) Chem. News 39, 68. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 336 aus Polytechn. Notizblatt 39, 80. — (4) Ebendas. aus Pharm. Centralhalle 15, 129.

J. Horsley (1) benutzt die in der Butter die Eigenschaft der löslich zu sein, und auch bei einer Temperatur von 20° nicht die fremden Fette unter dieser Lösung gefällt werden.

A. Angell und O. H. Zweck den Gehalt der Butter reiner Butter nie mehr als 100, natürlichen Fetten dagegen 95.5 %

E. L. Cleaver (3) benutzte Bestimmung der Thio Phosphorsäure eine schwache Striumhyposulfit vollkommen angewandt wird, zur Bestimmung des As Mehl Brod wird in einer Platinmehle mehr entweichen und das verdünnter Schwefelsäure behandelt Abdampfen und Wiederverdampfen Ammoniak neutralisirt und herab gefällt.

E. W. T. Jones (5) hat die Bestimmung von Alaun schrift (6) durch Einäscherung des stoff in Folge des nie fehlenden chlorid entweiche. — J. A. 1 Annahme für unbegründet, nur einzuäschernden Brode eine 1 gesetz hat.

A. Dupré (8) schmilzt Brod die Asche desselben mit

(1) Chem. News 30, 135 u.
(2) Pharm. J. Trans. [3] 4, 851. —
News 30, 101. — (3) Jahresber. f.
— (5) Chem. News 30, 333.

Natrons zusammen, löst in Salzsäure und verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, löst wieder in Säure und versetzt die schwach saure Lösung mit essigs. Ammoniak im Ueberschuß. Der nach längerem Stehen sich bildende und aus Aluminium und Eisenoxydphosphat bestehende Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst und einige Minuten mit saurem schwefligs. Natron gekocht und mit Natronlauge versetzt, um das Eisen abzuscheiden. Das Filtrat wird hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und aufs Neue mit essigs. Ammoniak versetzt und der entstehende Niederschlag als reine phosphors. Thonerde gewogen. Er hat sich durch besondere Versuche überzeugt, daß weder beim Eindampfen mit der Salzsäure Aluminiumchlorid verflüchtigt wird, noch daß Thonerde aus der Porcellanschale sich löse. Auch macht Er darauf aufmerksam, daß eine geringe Menge Thonerde als normaler Bestandtheil der Brod- oder Mehlasche auftrete, so daß die Auffindung einer geringen Menge Thonerde noch nicht auf einen absichtlichen Zusatz von Alaun schließen lasse.

Nach R. Böttger (1) übergießt man zur Prüfung des *Roggenmehls auf Mutterkorn* eine Probe desselben in einem Reagensglas mit dem gleichen Volumen Aether, fügt einige Krystalle Oxalsäure hinzu und erhitzt einige Minuten lang zum Kochen. Bei einem Gehalt an Mutterkorn erscheint die Lösung mehr oder weniger röthlich gefärbt.

G. Salomon (2) befolgt bei der quantitativen Bestimmung des *Leber-Glycogens* folgende Methode. Das Versuchsthier wird durch einen Schnitt in den Hals getödtet, die Leber schnell herausgenommen und über einer bereit stehenden Schale heißen Wassers mit einer Scheere zerstückelt; nach kurzem Kochen wird das Wasser abgegossen, aber zugleich warm erhalten und die zurückbleibende Leberstärke unter Zuhülfenahme von etwas Sand zerrieben und der erhaltene Brei mit dem vorher abge-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 80; vgl. Jahresber. f. 1864, 781. —

(2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 470 aus Arch. f. pathol. Anatomie u. s. w. 11, 345.

gossenen Wasser wieder in die Schale zurückgebracht, nun 15 Minuten gekocht, durch grobe Leinwand filtrirt und der Leberbrei so lange mit Wasser ausgewaschen, bis der Auszug keine Opalescenz mehr zeigt. Das gesammte Filtrat wird auf 150 bis 200 cbcm eingeengt, mit Quecksilberjodid und Salzsäure gefällt und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das Glycogen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen 92-proc. Alkohols gefällt, auf ein Filter gebracht, mit Aether extrahirt, bei 115 bis 120° getrocknet und gewogen.

Musculus (1) bedient sich zur Nachweisung von *Harnstoff* eines Papiers, worauf sich Harnferment abgesetzt hat. Dasselbe erhält man leicht durch Filtration eines in ammoniakalischer Fäulniß begriffenen Harns durch ein Papierfilter, Auswaschen und Trocknen des Filters bei 35 bis 40°; zur bequemeren Anwendung kann man dasselbe mit etwas Curcuma färben, aufs Neue trocknen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren. Um mit diesem Papier, das lange wirksam zu bleiben scheint, Harnstoff aufzufinden, braucht man dasselbe nur in die neutrale Lösung einzutauchen. Enthält dieselbe Harnstoff, so verwandelt das Ferment denselben in kohlen. Ammoniak, was durch die Braunfärbung des Curcumafarbstoffs erkennbar ist.

Das von Hüfner (2) zuerst angewandte Verfahren der *Harnstoffbestimmung*, denselben durch unterbromigs. Natron zu zersetzen, hat verschiedene Modificationen erfahren.

E. Magnier de la Source (3) bedient sich dabei eines Apparats, der im Princip dem von Yvon (4) gleicht, nur von 10mal so großen Dimensionen. Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn wird zuerst ein Versuch mit dem rohen Harn, dann ein zweiter mit einem Harn, in welchem man die Harnsäure durch essigs. Blei ausgefällt hat, ausgeführt. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen läßt sich die Menge der Harnsäure be-

(1) Compt. rend. 78, 132; Arch. Pharm. [3] 5, 435; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 124; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 247. — (2) Jahresber. f. 1871, 867. — (3) Bull. soc. chim. [2] 21, 290; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 245. — (4) Jahresber. f. 1873, 979.

rechnen. Er macht noch darauf aufmerksam, daß aus Harnstoff und Kreatin schon in der Kälte aller Stickstoff in Freiheit gesetzt werde, Harnsäure dagegen in der Kälte nur etwa die Hälfte ihres Stickstoffs liefere und erst bei 100° vollständig zersetzt werde; ferner, daß entgegen der Ansicht von Esbach das unterbromigs. Natron niemals den gesamten Stickstoff eines Harns entwickle und daß man zu dessen Bestimmung den Harn einzudampfen und die Varrentrapp-Will'sche Methode anzuwenden habe. Eine Vereinfachung dieses Urometers hat A. Dupré (1) angegeben.

W. J. Russel und S. H. West (2) benutzen zu diesem Zwecke folgenden Apparat. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an einem Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb dieser Kugel eingengt, so daß sie mittelst eines mit Kautschuk überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann. Das offene Ende der Röhre wird am Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angebracht. Von dem zu untersuchenden Harn werden 5 cbcm in die kleine Kugel gebracht, mit etwas Wasser nachgespült, und der Glasstab mit der Kautschukröhre in die Verengung gepreßt. Die Röhre wird hierauf mit Natriumhypobromitlösung gefüllt, an der Wanne befestigt, diese mit Wasser gefüllt und eine mit Wasser gefüllte Glasglocke in dem Augenblick dartüber gestülpt, in welchem man durch Herausziehen des Glasstabs die Einwirkung des unterbromigs. Natrons auf den Harn ermöglicht hat. Es entwickelt sich Stickstoff, der in der graduirten Röhre sich ansammelt und gemessen werden kann.

Auch G. Schleich (3) hat über die *Harnstoffbestimmung* mittelst unterbromigs. Natrons Versuche angestellt. Er theilt einige Verbesserungen mit, welche Er an dem Apparate und der Methode dieser Stickstoffbestimmung angebracht hat.

G. Bunge (4) hat die von Bunsen (5) angegebene *Harn-*

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 113. — (2) Chem. Soc. J. [2] 12, 749; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 474. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 261. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 128. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 989.

stoffbestimmung in der Weise modificirt, daß Er statt zu wägen ein abgemessenes Harnvolumen mit einem gleichfalls abgemessenen Volumen der ammoniakalischen Chlorbaryumlösung zusammenbringt, durch ein trockenes Filter filtrirt und von dem Filtrat ein gemessenes Volumen in das zum Zerschmelzen und Erhitzen auf höhere Temperatur bestimmte Glasrohr bringt. Das oft sehr zeitraubende mechanische Ablösen des kohlen. Baryts von den Wandungen des Glasrohrs umgeht Er dadurch, daß Er, nachdem der Inhalt des Rohrs auf ein Filter gegossen worden, dasselbe mit destillirtem Wasser so lange ausspült, bis das Filtrat Silber nicht mehr trübt. Der auf dem Filter befindliche, wie der an der Wandung der Röhre haftende kohlen. Baryt wird dann in Salzsäure gelöst und als schwefels. Baryt gefällt. Auch Er findet, wie Schultzen und Nencki (1), daß zur vollständigen Zersetzung des Harnstoffs eine Temperatur von 200° genügt.

A. Hilger (2) hat nachträglich gefunden, daß bei der von Ihm (3) angegebenen Bestimmung des *Jods im Urin* die Gegenwart von Schwefelsäure und Phosphorsäure ohne nachtheiligen Einfluß ist und daher der zu prüfende Harn nach dem Ansäuern mit Salzsäure direct mit Palladiumlösung titirt werden kann.

Nach Vitali (4) macht man zur Auffindung von *Chinin im Harn* denselben mit Ammoniak alkalisch, schüttelt mit Aether, welcher Chinin aufnimmt und verdunstet denselben nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure und prüft den Rückstand mit Chlorwasser, ob die bekannte Grünfärbung eintritt. Nach E. Salkowski (5) soll die Empfindlichkeit dieser Reaction bedeutend gesteigert werden, wenn man den beim Verdunsten der Aethers bleibenden Rückstand mehrmals mit Ammoniak alkalisch macht und mit Aether schüttelt u. s. w.

(1) Jahresber. f. 1872, 941. — (2) Ann. Chem. Pharm. 171, 212; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 475. — (3) Jahresber. f. 1873, 978. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 476 aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1874, 718. — (5) Ebendasselbst.

Alm è n (1) empfiehlt zum Nachweis von *Blut im Urin*, in einem Proberöhrchen einige cbcm Guajaktinctur mit dem gleichen Volumen Terpentinöl zu mischen, so lange zu schütteln, bis sich eine Emulsion gebildet hat und nun den zu prüfenden Urin vorsichtig hinzuzusetzen, so daß er zu Boden fällt. Findet sich Blut im Urin, so färbt sich die Guajaklösung mehr oder weniger intensiv blau, während bei normalem Harn diese Färbung nicht eintritt.

Wittstein (2) macht Mittheilung über einen von einer französischen Commission erstatteten Bericht über die *Prüfung von Blutflecken*, welche die mikroskopische, spectroskopische und chemische Untersuchung des Blutes umfaßt, übrigens keine neuen Thatsachen enthält.

L. Girgensohn (3) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des *Albumins*, die auf Albumin zu prüfende Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums einer ca. 20 proc. Kochsalzlösung zu versetzen und dann so viel Tanninlösung hinzuzufügen, als zur Fällung des Albumins erforderlich ist. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Kochsalz reagirt, und dann so lange mit kochendem Alkohol behandelt, bis in dem Filtrat kein Tannin mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet und gewogen und giebt direct die in der bekannten Menge Flüssigkeit enthaltene Quantität Albumin. Bei albuminhaltigen Urinen empfiehlt es sich, die Harnsäure durch Ansäuern mit Essigsäure auszufällen. Er kommt schließlich zu folgenden Resultaten: 1) die Titrimethode mit Tanninlösung ist, weil zu ungenau, nicht anwendbar. 2) Aus eiweißhaltigen Harnen werden durch Tannin, wenn in geringem Ueberschuß vorhanden, sämtliche Eiweißkörper ausgefällt. 3) Aus diesem Niederschlag kann durch kochenden Alkohol alles Tannin entzogen werden. 4) Die im

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 104 aus N. Jahrb. Pharm. 40, 282. —

(2) Arch. Pharm. [3] 5, 128 aus Repertoire de Pharmacie, Juli 1873. —

(3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 78.

Urin von Nephritikern enthaltenen von denen, die bei der sog. *aschieden* werden. Die ersteren 28 Proc. Tannin. 5) Die im Bluten Eiweiskörper zeigen geg wie die im Harn von Nephritikern lung des Albumins mit Tanninlösung, wie die Methode der All

Zur Prüfung des *Urins auf A* den Harn bis zur schwach alkal mit Essigsäure sauer und erhitzt Kochen. Vergleicht man nun in einem anderen Proberöhrchen noch leicht die geringste Trübung

Senator (2) entfernt zum *l haltigem Urin* das Eiweiß durch von Essigsäure in bekannter We trat mit dem 3 fachen Volumen als ein in Alkohol nicht löslicher petersäure sich gelb färbender N

Nach Demselben (3) verdün *globulin in albuminhaltigem Harn* dass sein spec. Gew. 1.002 bis 1 4 Stunden lang Kohlensäure hind Harnen geben bei solcher Behand. das sich oft nach 24 bis 48 Stunden absetzt.

N. Menschutkin (4) *mac oxalurs. und parabans. Salze der* Cyanmetalle geben, so dass, wenn Salz in Rechnung gebracht wird Werthe je nach Verhältnissen w

- (1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 2
 (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 348
 (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 474
 (4) Ann. Chem. Pharm. 1872, 89; Petri

Rabuteau (1) benutzt zum Nachweis *freier Säuren im Magensaft* die Eigenschaft des Amylalkohols, die Salze der häufiger vorkommenden Säuren nicht zu lösen, wohl aber ihre Verbindungen mit Chinin. Digerirt man daher die zu prüfende Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chinin und verdampft zur Trockene, so lässt sich durch Amylalkohol das Chininsalz der im freien Zustand vorhanden gewesenen Säure ausziehen.

P. Grützner (2) benutzt zur *colorimetrischen Bestimmung des Pepsins* Fibrin, welches durch eine ammoniakalische Carminlösung durch und durch gefärbt wurde und das in Glycerin zu späteren Versuchen aufbewahrt werden kann. Zum Versuch wird dieses Fibrin durch Abspülen mit Wasser sorgfältig von Glycerin befreit, mit einer Scheere zerkleinert und mit der fünffachen Menge Salzsäure übergossen. Man erhält so eine carmoisinroth gefärbte, durchscheinend geleeartige Masse, aus aufgequollenen Flöckchen bestehend, die man am besten auf Fließpapier, welches die überschüssige Säure aufsaugt, in gleich große Portionen vertheilen kann. Werden dieselben mit Pepsinlösungen von verschiedenem Gehalt übergossen, so werden roth gefärbte Flüssigkeiten erhalten, und zwar tritt diese Färbung rascher und intensiver bei pepsinreichen Flüssigkeiten auf, so dass man vollkommen im Stande ist, dieselben von pepsinarmen Flüssigkeiten zu unterscheiden, ja eine quantitative Bestimmung darauf zu gründen.

V. Paschutin (3) hat Seine (4) Arbeit über die Trennung der *Verdauungsfermente* jetzt ausführlich beschrieben. Ausser der Filtration durch Thonzellen benutzt Er noch das ausgeprägte Lösungsvermögen, welches gewisse Salzlösungen für bestimmte Fermente haben, zu einer vollkommeneren Trennung derselben. So extrahiren Jodkalium, arsens. Kali, schweflgs. Natron, Seig-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 848 aus Gazette méd. de Paris 1874, Nr. 9. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 106 aus Archiv d. Physiologie 9, 452. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 104 aus Archiv f. Anatomie u. Physiologie 1878, 882. — (4) Jahresber. f. 1872, 984.

nettesals vorzugsweise das *Eiweißfer* etwas diastatisches Ferment auf.

$\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{10}$ concentrirter Sodalösung viel stärker als Wasser, saures s ders reichlich das *diastatische* Feru lassen sich auch die Darmfermente

Apparat

C. Winkler (1) theilt die Grö hatten, bei Seinem (2) *Apparat* zu serne Hähne und keine Kautschu hähnen, wie Mohr (3) vorschlug,

C. W. Hinmann (4) beschre *Gasanalyse*, welcher sich dadurch sion nicht in der Eudiometerröhr deren, für diesen speciellen Zwec führt wird.

J. Y. Buchanan (5) einen ohne Quecksilberwanne ermöglicht zugweise zum Gebrauch auf Re ohne Zeichnung nicht verständlich

E. J. Maumené (6) beschr *analyse* „Gashydrometer“.

A. Dupré (7) ein neues *Euc*

A. Gawalowski (8) einen ler's (9) *Kohlensäureapparat*, u communicirenden Röhren rasch u bringen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 16.

(3) Jahresber. f. 1878, 984. — (4) Bull. A

[4] 47, 1; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 1

(7) Bull. soc. chim. [2] 33, 112. — (8)

(9) Jahresber. f. 1860, 615.

T. Eglestone (1) beschreibt und empfiehlt einen von Orsat in Paris construirten Apparat, welcher die *Analyse von Feuer gasen* u. s. w. rasch und für technische Zwecke hinlänglich genau auszuführen erlaubt.

H. Kämmerer (2) beschreibt einen compendiösen *Gasentwicklungsapparat* mit den nöthigen Wasch- und Trockenflaschen.

A. Norblad (3) einige *Gasentwicklungsapparate* zur Herstellung constanter und lange andauernder Gasströme und einen *Heber* mit constanter Ausflusgeschwindigkeit.

A. W. Hofmann (4) einen einfachen *Apparat* zur Vornahme von *Destillationen in einem Gasstrom*.

R. Gscheidl und M. Traube (5) einen Apparat, welcher gestattet, organische Flüssigkeiten mit Gasen zu behandeln, ohne daß Schäumen eintritt.

S. Kern (6) beschreibt einen einfachen Apparat zur Condensirung von Ammoniak und Chlor.

E. R. Squibb (7) verschiedene *Apparatenständer*, einen *aufrechtstehenden Kühler*, einen *Quetschhahn* und ein *Büretten- und Pipettengestell*.

E. Mylius (8) empfiehlt ein an beiden Enden rund geschmolzenes kleines Stückchen Glasstab, welches in die Kautschukröhre zwischen die Bürette und das Ausflußrohr gesteckt wird, als zweckmäßigen *Bürettenverschluss* an Stelle des Quetschhahns.

R. H. Ridout (9) wendet zur Aufbewahrung der Reagentien eine Flasche an, in welche mittelst eines Kautschukstopfens ein unten mit einem Quetschhahn verschlossener Heber eingepaßt ist.

(1) Am. Chemist 4, 363. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1724. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 479 (Corresp.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 168. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 270. — (6) Chem. News 30, 169. — (7) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 532. — (8) Arch. Pharm. [3] 4, 151; Monit. scientif. [3] 4, 1022; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 308. — (9) Chem. News 30, 3.

G. Foord (1) beschreibt eine eigen *Guttaperchaflasche*, welche den Gebrauch säure zum Aufschliessen von Silicaten ein Verfahren, um Theilungen u. s. w. auf Fluorwasserstoffsäure einzuätzen.

J. Walz (2) empfiehlt zum *Reinigen* Fetten u. s. w., dieselben mit übermangan auszuspülen, bis sich ein dünner Ueberz oxydhydrat gebildet hat und denselben mit säure wegzunehmen.

A. Guerout (3) empfiehlt beim *B* dieselben mit feinem Sand zu füllen und verschliessen.

A. Gawalowski (4) beschreibt ein *silberventil*.

R. H. Ridout (5) ein leicht herzu *ventil*.

P. Casamajor (6) beschreibt eine *pumpe*, welche zugleich auch als *Gebälse*

A. E. Foote (7) eine Modification *Wasserluftpumpe*.

W. Jesse Lovett (9) eine verbess

Hagenbach-Bischoff (10) hat ei *serluftpumpe* so construirt, daß durch das möglichst viel Luft mitgerissen wird.

R. H. Richards (11) hat genaue Ve Form und Dimensionen der *Wasserluftpum*

D. Mendelejew (12) berichtet über

(1) Chem. News 30, 191. — (2) Zeitschr. (3) Monit. scientif. [3] 4, 1028. — (4) Pogg. Ann. News 30, 116. — (6) Am. Chemist 4, 361. — (7) (8) Jahresber. f. 1872, 946. — (9) Chem. News 31 Report of the 44. meeting of the British association science 65. — (10) N. Arch. ph. nat. 51, 169. — (11) — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 731.

wenig Quecksilber wirkende *Quecksilberluftpumpe* ohne Hähne und Ventile.

Las Marismas (1) beschreibt eine leicht und billig herzustellende *Quecksilberluftpumpe*, für welche G. Jean (2) die Priorität beansprucht.

W. F. Donkin (3) hat Versuche über die Grösse der Evacuation, welche man mit der Sprengel'schen *Quecksilberluftpumpe* erreichen kann, angestellt.

A. Gawalowski (4) beschreibt einen *Apparat zur Filtration mit Druck*.

A. Horvath (5) beschreibt eine einfache *Vorrichtung zum Filtriren bei höheren Temperaturen*. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Bleiröhre, welche dicht um den Trichter herumgewickelt wird und durch welche ein beliebiger Dampf hindurchgeleitet wird.

R. Frühling und J. Schulz (6) benutzen zum Filtriren schlecht filtrirender Flüssigkeiten *Filefilter* von sehr einfacher Construction.

A. P. S. Stuart (7) beschreibt einen von S. W. Robinson erfundenen *Apparat zum Filterschneiden*.

G. Foord (8) beschreibt eine *Spritzflasche* mit beweglicher Spitze und einem Mundstück, welches die Verunreinigung des destillirten Wassers verhindert.

A. Gawalowski (9) einen *selbstwirkenden Aussüßsapparat* und ein *Decantirgefäß* (10), welches das Abziehen der klaren Lösung von leicht beweglichen Niederschlägen gestattet.

R. H. Ridout (11) einen neuen Giftheber.

R. Muenke (12) beschreibt einen *Universalbrenner* mit verschiedenen Aufsätzen und einen neuen *Verbrennungsofen* (13).

(1) Compt. rend. 79, 676; Dingl. pol. J. 214, 220. — (2) Compt. rend. 79, 771. — (3) Chem. News 39, 123. — (4) Pogg. Ann. 151, 632. — (5) Ann. Chem. Pharm. 171, 135. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 146. — (7) Am. Chemist 4, 443. — (8) Chem. News 39, 192. — (9) Pogg. Ann. 151, 630. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 29. — (11) Chem. News 39, 205. — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 284; Dingl. pol. J. 213, 141; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 46. — (13) Dingl. pol. J. 213, 315; Zeitschr. anal. Chem. 1874, 167.

J. Rabs (1) beschreibt eine von ihm *gaslampe*.

S. P. Sadtler (2) hat den von Gi *Ringbrenner*, um Flüssigkeiten im Platintie verdampfen, mit grossem Erfolg bei der ryum, Strontium, Calcium und Blei als timon als antimon. Antimonoxyd angewan

Stöckmann (4) hat eine neue *G* buach (5) eine *Spirituslampe* zur Erzeugung hitze construirt.

J. Rabs (6) hat eine Modification der vorbringung eines constanten Luftstromes ähnliche Vorrichtung beschreibt A. Dupr

H. Kämmerer (8) benutzt eine erl *Ersatz für Wasserbäder*.

J. Habermann (9) beschreibt ein zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren.

H. Weiske (10) einen modificirten *A* *substanzbestimmung* im Wasserstoffstrom.

A. Gawalowski (11) einen *Apparat* *bestimmung* in hygroskopischen Substanze *cator* (12) zum Trocknen im luftverdünnter dung der Luftpumpe.

J. B. Hannay (13) hat den *Temperat* *michael* (14) etwas modificirt.

H. Laspeyres (15) hat wie Spreng von verschiedener Concentration zur He

(1) Dingl. pol. J. 222, 221; Zeitschr. anal. Chem. Am. J. [3] 8, 180. — (2) Jahresber. f. 1873, 987. — 1874, 27. — (3) Ebendas. S. 28. — (4) Dingl. pol. anal. Chem. 1874, 445. — (5) Bull. soc. chim. [9] Chem. 1874, 445. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874 Pharm. 1873, 9; Dingl. pol. J. 222, 487. — (7) 1874, 44. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 267. — 631. — (12) Monit. scientif. [3] 4, 1021. — (14) Z 481. — (15) Pogg. Ann. 155, 182. — (16) Jahres

Temperaturgrade angewandt. Seine aus Glas oder Platin gefertigten *Thermostaten* unterscheiden sich von dem Sprengel'schen Apparat, daß sie leichter darzustellen und für höhere Temperaturgrade zu benutzen sind.

F. Stolba (1) verhindert die *Gewichtsabnahme des Platintiegels* bei langem Glühen über der Gaslampe dadurch, daß Er denselben in einen größeren Platintiegel in geeigneter Weise einschließt.

Deleuil (2) beschreibt eine neue *Laboratoriumswaage*.

H. Stern (3) in Oberstein hat *Gewichte aus Bergkrystall* von der Form der vergoldeten *Messinggewichte* hergestellt.

J. B. Hannay (4) beschreibt einen einfachen *Apparat* zur Bestimmung des *spec. Gewichtes* bei verschiedenen Temperaturen und von leicht entzündlichen Substanzen.

A. Gawalowski (5) einen *Apparat*, um bei *spec. Gewichtsbestimmungen* mittelst des Aräometers die Flüssigkeit rasch auf die Normaltemperatur zu bringen.

Ch. H. Gimmingham (6) eine neue Construction eines *Quecksilberbarometers*.

M. Snellen (7) hat das von von Baumhauer in Form eines Aräometers construirte *Hygrometer* in ein Wagehygrometer umgewandelt, wozu Baumhauer (8) eine Bemerkung macht.

- (1) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 309. — (2) Compt. rend. 78, 351. —
(3) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 444. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 1020. —
(5) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 148. — (6) Chem. News 30, 113. —
(7) Arch. néerland. 9, 477. — (8) Ebendas. S. 479.



Technische Chemie.

Metalle, Legierungen.

W. Skey (1) hat durch Versuche folgende Bedingungen für die *Erzeugung von Goldlegierungen auf nassem Wege* festgestellt. Eine durch Kali oder Natron alkalisch gemachte Lösung von Chlorsilber in Kochsalz, welche mit einer ebenfalls alkalischen Lösung von Goldchlorid versetzt wurde, liefert bei der Berührung mit Schwefelkies dichte Lagen von Gold-Silberlegierungen. Aus einer solchen Lösung kann man auch durch den galvanischen Strom Legierungen abscheiden. Skey ist der Ansicht, daß in dieser Weise die in der Natur gefundenen Goldlegierungen entstanden sind.

Die im letzten Jahresbericht erwähnte Abhandlung von Fr. Prime (2) über die *Amalgamation von Silbererzen in Chili* ist auch in Dingler's polytechnisches Journal aufgenommen (3).

F. Beilstein (4) schildert in Seinem Berichte über die chemische Großindustrie auf der Ausstellung in Wien (Leipzig 1873 bei Quandt und Händel) auch die *Platinfabrikate der Firma Johnson, Matthey u. Comp. in London*. Er erwähnt, daß

(1) Chem. News **30**, 151. — (2) Jahresber. f. 1873, 990. — (3) Dingl. pol. J. **313**, 46. — (4) Dingl. pol. J. **311**, 155.

diese Firma auſser groſsen Schwefelsäure-Concentrationskesseln und anderen Apparaten einen Block von reinem Palladium im Werthe von 48000 Frs. und einen Klumpen gediegenen Platins von 4728 g Gewicht ausstellten. Das Haus verarbeitet jetzt vielfach eine Legirung von Platin und Iridium, die selbst von Königswasser nicht angegriffen wird. Beilstein hebt unter den Platinapparaten besonders den für Münzen bestimmten Goldprobirapparat hervor, bei dem die Goldlegirung in einem Körbchen aus Platindraht in eine Platinwanne gehängt wird, in der die Salpetersäure sich befindet.

Morin (1) berichtet über die Herstellung eines 250 kg wiegenden Zaines aus einer *Legirung von Platin und Iridium*. Die im Jahre 1872 in Paris versammelte internationale Meter-Commission hatte die französische Section beauftragt, ein Stück einer Platin-Iridiumlegirung herzustellen, welche 90 Proc. Platin und 10 Proc. Iridium enthielte, im Gewichte von 250 kg. Aus diesem Metall sollten für die verschiedenen Staaten die Normalmeter hergestellt werden. Die Schmelzoperationen wurden in dem Conservatoire des Arts et Metiers in Paris durchgeführt. Tresca leitete die Arbeiten. Das Platin lieferte in reinem Zustande Matthey in London, das Iridium stellte Deville aus den Rückständen der Petersburger Münze dar. Die Schmelzungen wurden vorgenommen in Kalköfen, welche mit Löthrohren nach der von Deville und Debray (2) angegebenen Methode geheizt wurden. Man stellte zuerst einige zwanzig kleine Zaine von 10 bis 15 kg her. Bei dieser Arbeit benutzte man nur ein Löthrohr; man schmolz zuerst einen Theil des Platins ein und trug in das Bad den Rest des Platins in Blechen ein, in denen man das Iridium in Körnern vertheilt hatte. Diese Zaine wurden abgegratet, dann zu Stäben von 25 bis 30 mm Dicke ausgeschmiedet. Aus diesen Stäben stellte man darauf drei Zaine her von je über 80 kg Gewicht. Bei diesen

(1) Compt. rend. 79, 1502; Dingl. pol. J. 213, 837; vgl. Jahresber. f. 1873, 291; f. 1874, 71. — (2) Jahresber. f. 1859, 252.

Schmelzungen benutzte man schon Oefen
Diese Zaine wurden unter einer hydraulisch
ihr Inneres war durchaus homogen. Das
Metall der drei Zaine und fand sie alle gleich
sie enthielten :

0.006 Proc. Eisen, 0.180 Kupfer, 0.060
89.440 Platin.

Nach dem Abgraten wurden diese Zaine auf
40 mm Dicke geschmiedet, ein Theil in B
verwandelt. Durch Borax und Waschen wurde
Oberfläche der Stäbe rein metallisch gemacht
das Schmieden auf dieselbe gebrachten Eisen
Hauptschmelzung, in der die drei großen
einigt wurden, geschah in einem rinnenförmigen
körnigem Kalkstein, der durch sieben Löthrohr
Sauerstoff strömte mit einem Druck von
in die Flamme des Leuchtgases. Der Tiegel
Legirung, welche in 43 Minuten geschmolzen
Bad wurde der Rest der Legirung eingeträufelt
nuten ebenfalls in Fluß gerathen war.
250 kg der Legirung war also die Zeit von
nöthig gewesen. 100 kg verlangten dabei
stoff und 9.53 cbm Leuchtgas bei Atmosphärendruck
Metall eine vollständig ebene Oberfläche
kalten und wusch den Zain nachher mit Wasser
um den anhaftenden Kalk zu beseitigen.
der seitlichen Oberfläche von Metallstrahlen
dadurch hervorgebracht waren, daß das
in Steinspalten eingedrungen war und hier
leitete die Wärme so schlecht, daß man nicht
zens die Hand auf dem Deckel des Tiegels
Oberfläche des Zaines hatte eine warzige
kleiner Vorsprünge, die aus polygonalen Kanten
deren jede eine kleine Höhlung von etwa 1 mm
Diese Unebenheiten wurden abgearbeitet,
Metall überall gleich hart. Von verschiede

Proben genommen, in denen Deville 10·28 und 10·30, im Mittel 10·29 Proc. Iridium fand. (Der geringere Iridiumgehalt gegenüber den kleineren Zainen erklärt sich dadurch, daß man bei der großen Schmelze 5 kg Platin zu der Legirung gesetzt hatte, um den bei der oben erwähnten Analyse gefundenen Ueberschuß an Iridium auszugleichen.) Der Zain hat jetzt folgende Dimensionen : Länge 1·140 m, Breite 0·178 m, Dicke 0·080 m.

Luce und Rozan (1) benutzen auf der Hütte St. Louis-les-Marseille zum Umrühren des geschmolzenen Bleies beim *Pattinsoniren* einen Dampfstrahl, den Sie in das Metall leiten. Durch den Dampf wird die Oxydation des Kupfers befördert, die Oxyde werden schwarz; Antimon wird durch Wasserdampf nicht entfernt. Nach der neuen Methode verarbeitet man 16 Tonnen Blei in der Zeit, in der man mit Handarbeit nur 9 bis 10 Tonnen entsilbern konnte. Das Armblei ist sehr weich und enthält nur 1·2 bis 2 g Silber in 100 kg, während das Reichblei 1600 bis 2000 g Silber in 100 kg enthält.

A. Valenciennes (2) bespricht die *Gewinnung von Wismuth*. Früher wurde das Wismuth bekanntlich fast ausschließlich im sächsischen Erzgebirge durch einen Saigerproceß gewonnen. Als aber der Preis des Metalles in Zeit von zwanzig Jahren um das Fünffache gestiegen war und das Kilogramm Wismuth 1869 55 Frs. kostete, suchte man nach anderen Quellen für dieses Metall. Man fand ein reiches Wismutherz bei der Stadt Sucre in Bolivia, welches jetzt über den Hafen von Cobija nach England transportirt und in Europa verarbeitet wird. Dorvault, Director der Centralapotheke in Frankreich, kaufte größere Mengen dieses Erzes und eines bei versuchsweisem Verschmelzen desselben in Amerika gefundenen Steines und veranlaßte Valenciennes zu Versuchen, aus diesem Material das Metall zu gewinnen. Durchschnittsproben zeigten folgende Zusammensetzung :

(1) Aus Ann. min. in Dingl. pol. J. 311, 156. — (2) Ann. chim. phys. [5] 1, 397; Dingl. pol. J. 314, 238; Chem. News 39, 219.

Wismuth	27.80
Eisen	10.20
Kupfer	9.50
Schwefel	19.50
	<hr/>
	62.00

Außerdem enthielt das Erz Quarz Mengen von Antimon, Blei und Silicium. Ein kleiner Bleigehalt unterscheidet sich von den gewöhnlichen wismuthhaltigen Erzen. Es wurde in der Weise verarbeitet, daß es bei dunkler Rothgluth in einem Flusse geröstet wurde. Die zum Rösten durch zeitweiliges Aufwerfen von Holz. Das Röstproduct wurde sodann reiner gemacht mit Sumpf, in welchen das geröstete Erz, Holzkohle und ein wenig aus Kalk, Silicium und Fluß eingetragen wurde. Zuerst wurde das Wismuthoxyd zu verhindern, es zu flüchtig zu wirken; ist aber dann man zwei Stunden volle Weißgluth des Processes aus dem Ofen ab. Mit der Schmelzproducte, metallisches Wismuth, Schwefelwismuth und Schwefelkupferoxydulhaltige Schlacke. Das Wismuth, Antimon und Blei, 2 Proc. Kupfer und Antimon läßt sich beseitigen durch Salpeter; von Blei, Kupfer und Silicium auf nassem Wege getrennt werden. — 5 bis 8 Proc. Wismuth, es wurde ganz verarbeitet, wie das Erz. Man hat gesehen, daß nur noch 1 bis 2 Proc. Wismuth nur auf nassem Wege zu Gute gegeben werden konnte. Valenciennes, der es schmelzen mit Eisen zu verarbeiten wollte, fand, daß auf dieser Weise, das Wismuth zu gewinnbar wurde zu stark durch das flüssige Silicium.

Valenciennes fand auch einen Weg, um das in neuerer Zeit in Frankreich gefundene Wismutherz (s. unten) zu verarbeiten. Dieses Erz enthält Wolfram und Wismuthoxyd. Man digerirt das gepulverte Erz zwei Mal mit Salzsäure. Die sauren Lösungen werden durch Soda zum Theil neutralisirt, dann mit viel Wasser gemischt. Das dadurch gefällte Wismuthoxychlorid wird in dünnen Lagen auf Eisenblech ausgebreitet. Man bekommt so fein vertheiltes Wismuth, das unter einem alkalischen Fluß umgeschmolzen wird. Der in Salzsäure nicht lösliche Antheil des Erzes wird mit Natronsalpeter geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Man erhält so wolframs. Natron, das in Zeugdruckereien, Fäbereien u. s. w. jetzt viel Anwendung findet.

Ueber das oben erwähnte *französische Wismutherz* macht Ad. Carnot (1) nähere Mittheilungen. Dasselbe findet sich südlich von Meymac (Dep. Corrèze) in der Granitkette, welche die Wasserscheide zwischen der Vienne und Creuze einerseits, der Dordogne und ihren Zuflüssen andererseits bildet. Das Muttergestein für das Wismutherz ist porphyrartiger Granit mit schwarzem Glimmer und großen Feldspathkrystallen. Diesen Granit durchsetzt ein quarziger Gang, der die Erze enthält. Man findet besonders folgende Mineralien: Wolfram, Tungstein (Calciumwolframat), Wolframsäurehydrat; das Wismuth findet sich gediegen, geschwefelt, oxydirt und als Hydrocarbonat. Neben diesen Erzen kommen vor: Mispickel, Eisenkies, Brauneisenstein und verschiedene Bleierze. Gediegenes Wismuth mit 99.00 Proc. Wismuthgehalt und Wismuthoxyd, welches 96.70 Proc. Wismuthoxyd enthält, wird dort gefunden. Carnot verarbeitet diese Erze auch auf nassem Wege, fällt aber das Oxychlorid nicht durch Wasser, sondern scheidet direct aus der sauren Lösung durch Eisenstäbe das Wismuth ab, das Er nachher zusammenschmilzt.

(1) Compt. rend. 73, 169; Bull. soc. chim. [2] 31, 114; Dingl. pol. J. 311, 347; Chem. News 30, 175.

C. Méhu (1) schlägt neue Methoden zur Reinigung des Wismuths vor. Er richtete Seine Aufmerksamkeit auf einen Gehalt des Metalles an Schwefel. Wenn man rohes Wismuth in einer Retorte erhitzt, so sublimirt etwa vorhandenes Arsen, der Schwefel verflüchtigt sich als Schwefelwasserstoff, es wohl, alles Arsen, nie aber allen Schwefel. Die vollständigen Reinigungen dieses Metalles her. Man bekommt es, wenn man Wismuth mit Weinstein oder den entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalzen digerirt. Die Legirungen des Wismuths mit Natrium oder Kalium sind niger roth gefärbt, als das reine Wismuth. Die Legirungen grau und lassen sich in der Luft oxydirt, das Alkalimetall stehende Hydrat zerfließt, man läßt sie in einem Tiegel, in dem sie hergestellt wurden, erkalten. So bekam Méhu eine Legirung, die Kalium enthielt. Die Legirungen zerfallen in der Luft. Schmilzt man solche Legirungen mit Natrium oder Kalium, so geht sich das Alkalimetall, reines Wismuth, in eine Decke des Alkalihydrats. Etwa vorhandener Schwefel gehen hier mit in das Alkali. Man erhitzt, so lange erhitzt, bis das Wismuth bedeckt ist mit einer braunen Oxydschicht zu bedecken, so daß es dann unter den Alkalihydraten weggeschwemmt werden kann, sauren Salze zu vermeiden, schlägt Méhu vor, das Wismuth zuerst für sich zu erhitzen, bis es rein ist. Dann läßt man erkalten, pulverisiert, fügt kleine Mengen von Arsen und Schwefel hinzu. Das Pulver mit $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Wismuths, fügt pulverisirte Seife und Kohle zu, in einem Tiegel ein, in dem es etwa

(1) Aus Annuaire Pharmaceutique 1873, S.

bleibt. Der Regulus wird nachher geschmolzen, wie oben angegeben.

R. Siemens (1) theilt Seine Erfahrungen über den Hunt- und Douglas-Kupferprocess (2) mit. Dieses Verfahren der Kupfergewinnung beruht bekanntlich auf der Reaction :



und das gebildete Kupferchlorür soll durch Haloïdsalze, wie Chlorcalcium oder Kochsalz, in Lösung übergeführt werden. Siemens ist der Ansicht, daß dieser Process nur bei reichen Erzen anzuwenden sei. Arme Erze, welche ein weitgehendes Aufbereiten nicht zulassen, bedecken sich oberflächlich bald mit einer Schicht von Eisenoxyd, die von der aus den Carbonaten des Kupfers entweichenden Kohlensäure imprägnirt und so für die Flüssigkeit undurchdringlich wird. Feine Pulverisirung der Erze und ein Rösten der Carbonate bei einer Temperatur, bei der Malachit und Kupferlasur die Kohlensäure verlieren, Calciumcarbonat aber noch nicht gebrannt wird, sind nöthig, um eine Störung des Processes durch Umhüllen des Erzes mit Eisenoxyd zu verhüten. Außerdem ist ein stetes Umrühren und Erwärmen der Lösung nöthig, um das Kupferchlorür sicher in Lösung zu bringen; ein warmes Nachwaschen der Erze ist jedenfalls unvermeidlich. Alle diese Operationen können aber nur bei einem reichen Erze vorgenommen werden, welches man schließlich doch wohl einfacher verschmilzt. Arme Erze laugt man besser mit Salzsäure aus.

Alfred Riche (3) führte sehr umfangreiche *Untersuchungen über Metalllegierungen* aus. Zunächst untersuchte Er die Legierungen von *Kupfer und Zinn*. Zur Schmelzpunktbestimmung benutzte Riche das von Becquerel d. Aelt. erfundene thermoelektrische Pyrometer. Er fand, daß nur die Legierungen SnCu_3 und SnCu_4 ohne Zersetzung schmelzen und erstarren, daß ihr Schmelzpunkt zwischen denen des Antimons und des Silbers (899 Feingehalt)

(1) Dingl. pol. J. **211**, 184. — (2) Jahresber. f. 1870, 1081; f. 1873, 998. — (3) Ann. chim. phys. [4] **30**, 351; Dingl. pol. J. **212**, 150, 842, 514, 540; **214**, 153, 243, 305.

liegt, etwa bei 600 bis 700° C., daß im Momente des Erstarrens eine Erscheinung verfolgte Riche näher, der Legirungen, erhielt dieselben in migen Formen geschmolzen und u Erkalten den Fuß und den Kopf andere Portion der Legirungen li starren, goß den zuletzt noch flüssi analysirte auch diesen :

	Zusammen- setzung der Legirung		Procentischer Zinngehalt		Procent. Z des zuletzt Antheil
			unten	oben	
1.	Cu	9.78	87.87	92.90	98.50
	Sn	90.27			
2.	Cu	15.21	88.15	78.90	96.99
	Sn	84.79			
3.	Cu	21.21	81.81	84.55	94.40
	Sn	78.79			
4.	Cu	34.99	58.11	75.83	82.83
	Sn	65.01			
5.	Cu	51.84	—	—	50.42
	Sn	48.16			
6.	Cu	61.79	87.29	87.66	87.87 bis 8
	Sn	38.21			
7.	Cu	68.28	80.44	80.83	80.91
	Sn	31.72			
8.	Cu	72.91	27.15	26.78	27.76
	Sn	27.09			
9.	Cu	76.81	28.87	28.69	25.17
	Sn	23.69			
10.	Cu	79.02	21.00	21.32	24.85
	Sn	20.98			
11.	Cu	81.15	18.88	18.56	24.60
	Sn	18.85			
12.	Cu	84.88	15.18	15.18	20.06 24.50
	Sn	15.67			
13.	Cu	89.00	—	—	18.10
	Sn	11.00			

Von diesen Legirungen bestimmte Er bekam die schärfsten Resultate,

und unteren Ende der Zaine abfeilte und aus der Bestimmung der beiden Volumgewichte das Mittel nahm. Bei der Legirung von viel Zinn und wenig Kupfer findet Ausdehnung statt, bis die Legirung der Formel CuSn_2 entspricht; kupferreichere Legirungen zeigen Contraction. Dieselbe ist gering bis SnCu_2 , dann wird sie plötzlich sehr groß, erreicht ihr Maximum bei SnCu_3 und nimmt dann allmählich ab. Die Legirung SnCu_3 hat das größte spec. Gewicht 8.91, selbst die kupferreicheren haben ein kleineres spec. Gewicht, z. B. Geschützbronze 8.84. Die Härte der Legirungen nimmt vom reinen Zinn ausgehend mit dem Kupfergehalt zu bis zu der Legirung CuSn . Diese und alle kupferreicheren bis zu der Legirung Cu_5Sn sind ungemein spröde, von da an nimmt die Härte mit zunehmendem Kupfergehalte ab. — Riche untersuchte dann zunächst das Verhalten von zinnreichen Bronzen, wie sie zu Blasinstrumenten verarbeitet werden, beim Abschrecken, beim Ausglühen und langsamem Erkalten, sowie bei mechanischer Bearbeitung. Solche Bronzen mit 78 bis 82 Proc. Kupfer, 22 bis 18 Proc. Zinn erlangen durch Glühen und darauf folgendes Abschrecken ein höheres spec. Gewicht, durch Erhitzen auf Glühtemperatur und langsames Erkalten wird das spec. Gewicht wieder erniedrigt, jedoch fällt das spec. Gewicht nicht wieder bis auf die Zahl vor dem Abschrecken. Bei mechanischer Bearbeitung (Prägen) mit darauf folgendem Abschrecken oder Anlassen nimmt die Dichtigkeit dieser Legirungen zu und zwar bei Prägen und Abschrecken mehr (von 8.775 auf 8.952), als bei Prägen und Anlassen (von 8.782 bis 8.854). Diese Bronzen verhalten sich also beim Abschrecken und Ausglühen gerade umgekehrt, als Stahl. — Die Bearbeitung dieser Bronzen ist in der Kälte nicht möglich, sie reißen zu leicht. Auch bei Rothgluth und bei 100 bis 200° ist dieses Metall spröde. Etwas unter der Temperatur der dunklen Rothgluth aber lassen diese Legirungen sich schmieden wie Stabeisen, lassen sich mit Leichtigkeit durch Walzen von 14 mm Dicke auf 1 bis 2 mm bringen u. s. w. Auch bei dieser Bearbeitung im warmen Zustande wird das spec. Gewicht der Bronzen erhöht und zwar wird hier schneller dieselbe Dichtigkeit erreicht

als bei kalter Bearbeitung. — bis 88 Proc. Kupfer und 6 bis Kälte hämmern und walzen lassen (Sous-Stücke), erhöhen ihr spec. Gew. noch beim Anlassen. Bei gleichzeitiger Steigerung des spec. Gewichts 6 Proc. Zinn, wie sie zu den Schmelzen bei 72 Schlägen und beim Anlassen ihr spec. Gew. von 8·928 auf 8·935. — Die Schmelze folgte Riche sehr eingehend; in einem Geschützrohr, indem er die inneren Schichten in verschiedenen Abständen nahm. Er fand, daß der in der Legierung nicht homogene zinnische Körner ab von weißer (11·21 bis 14·49 Proc. Zinn). In den Schichten eines solchen Rohres (9·676 Proc.), als die inneren (Bestimmung des spec. Gewichts) ergibt sich auch, daß der todten genommen wird, die Dichtigkeit. Zur Prägung von Medaillen erfordert 96 bis 97 Proc. Kupfer und 4 und Bearbeitbarkeit. — An diese Schmelze Riche solche von reinem Kupfer, Änderung der Dichtigkeit von mechanischen Bearbeitung mit dem Anlassen, je nachdem man das Luftzutritt vornimmt. Beim Erhitzen stand vor dem jedesmaligen Abkühlen niger dicht, sein spec. Gewicht 8·781. Dabei wird das Kupfer dringbar, namentlich durch die geschmolzenen Kupfer immer

chanische Bearbeitung des Kupfers nach dem Glühen in Kohlenstaub wird die Dichtigkeit vermehrt. Glüht man das Kupfer vor dem Abschrecken oder beim Anlassen bei Luftzutritt, so wird durch nachherige mechanische Bearbeitung eine Verminderung des spec. Gewichts hervorgebracht; durch das darauf folgende Abschrecken oder Anlassen wird aber die Dichtigkeit des Kupfers wieder vermehrt, so daß nach wiederholtem Bearbeiten mit abwechselndem Härten oder Anlassen bei Luftzutritt die Dichte des Metalles fast unverändert bleibt. — Durch Zusatz von *Eisen* zu dem *Kupfer* wird letzterem die Porosität genommen, es gewinnt dadurch an Zähigkeit und Elasticität, behält aber eine gewisse Schmiedbarkeit. Kupfer und Eisen legiren sich schwer mit einander, die gegossenen Stäbe zeigten am Kopfe einen größeren Eisengehalt als am Fusse. Eine Legirung, welche 4·5 Proc. Eisen enthält, giebt einen homogenen Guß, ihr spec. Gewicht ist 8·885. Durch längeres Ruhenlassen in geschmolzenem Zustande sammelt sich am oberen Ende des Gußstückes eine Legirung mit 6 Proc. Eisen, am Fusse dagegen enthält das Metall nur 4 Proc. Eisen. Die Härte und die Widerstandskraft gegen Zerreißen des Kupfers wird durch den Eisenzusatz vermehrt. — Bei der Herstellung von *Kupferzinklegierungen* findet Contraction statt. Dieselbe erreicht ihr Maximum bei den Legierungen Zn_3Cu_2 und Zn_2Cu . Diese Verbindungen sind spröde, wie SnCu_3 und SnCu_4 , sie besitzen keine von den physikalischen Eigenschaften der unlegirten Metalle. (Zn_2Cu besitzt das spec. Gewicht 8·048 [berechnet 7·679], Zn_3Cu_2 hat ein spec. Gewicht 8·171 [berechnet 7·783]). Die Dichtigkeit des Messings wird durch mechanische Bearbeitung vermehrt, diese Wirkung aber durch Abschrecken und namentlich durch Anlassen theilweise wieder ausgeglichen. Tombak und *Aluminiumbronze* (mit 10 und mit 5 Proc. Aluminium) werden in ihrer Dichtigkeit weder durch Bearbeitung, noch durch Abschrecken oder Anlassen verändert. — *Graues Roheisen* ist für Flüssigkeiten so leicht durchdringbar, daß eine Reihe von Beobachtungen über die Veränderung des spec. Gewichts durch Abschrecken, Anlassen und Bearbeitung nicht durchzuführen war. Das graue Roheisen be-

sitzt diese Porosität, mag es in K tritt gegläht sein. — Gewöhnliches mindern ihre Dichtigkeit beim Abs beim Anlassen (Kühlen der Glast wie Stahl.

H. Morin (1) analysirte einige *Bronzen*, die sich durch eine sehr s auszeichneten. Die Analyse ergab

	1.	2.	3.	4.
Zinn	4.86	2.64	3.27	3.2
Kupfer	82.72	82.90	81.80	83.0
Blei	9.90	10.46	11.05	11.5
Gold	—	Spur	—	—
Eisen	0.55	0.64	0.47	0.2
Nickel	—	Spur	—	—
Zink	1.86	2.74	3.27	0.5
Arsen	Spur	0.25	Spur	0.2
Schwefel	Spur	—	—	Spur
	99.89	99.63	99.56	98.7

Das spec. Gewicht von Nr. 1 betrug 8

Morin suchte nun durch Synthese Eine Legirung von 5.5 Th. Zinn 1.5 Eisen, 0.5 Zink liefs sich sehr sch die geringsten Stöfse war sie zu ze girung aus 5 Th. Zinn, 83 Kupfer sich gut giefsen, auf der Drehbank beiten. Sie nahm, in der Muffel Patina an und glich überhaupt den o Bronzen. Nur kleine Gegenständ dieser Legirung giefsen, gröfsere M liefern beim Erstarren ungleichmäfs

P. Christophle und Bouil gaben von Morin, weisen aber da

(1) Compt. rend. 70, 811; Dingl. pol. 217; Ann. chim. phys. [5] 3, 141. — (2) C J. 323, 447.

von schön schwarzer Patina eine bleihaltige Bronze nicht erforderlich sei. Ihnen sei es gelungen, mit Umgehung der sehr brüchigen Bleibronzen durch besondere Oxydationsprocesse auf reinem Kupfer braune, orange-gelbe, rothe und schwarze Patina hervorzubringen. Ueber die benutzten Processe geben Sie nur an, daß Sie bei denselben eine Erzeugung von Kupferoxydul in zwei verschiedenen Molecularzuständen und von Schwefelkupfer anstrebten.

Ueber die Verwendung der *Phosphorbronze* (1) liegen weitere günstige Berichte vor. Montefiori-Levy und Künzel stellten in Wien Artillerie- und andere Waffen aus diesem Material aus. Gilliaux in Charleroi und Blondeaux verwenden diese Bronze zu Stirnrädern und Achsen bei Walzwerken und beobachteten, daß diese Apparate wenigstens 9 Monate in Betrieb sein konnten, während gewöhnliche Bronze nur 5 Monate diente. Auch zu Wasserformen bei Hochöfen hat man Phosphorbronze mit gutem Erfolg angewandt.

G. Montefiori-Levy (2) macht Mittheilungen über die Eigenschaften der *Phosphorbronze*. Er faßt im Wesentlichen die Angaben zusammen, die schon in früheren Jahresberichten (3) mitgetheilt wurden.

A. Lange (4) verwendet zu *Uhrfedern Legirungen von Aluminium*, und zwar Legirungen, welche 100 Th. Aluminium und 5 Th. Silber oder 5 Th. Aluminium und 90 Th. Kupfer enthalten. Dünne Drähte aus diesen Legirungen werden gewalzt, geschliffen, dann in Stahlformen erhitzt, bis letztere hellblau anlaufen. Diese Federn sind sehr elastisch, hart und leicht, sie sind nicht so spröde wie Stahl und rosten nicht.

A. Gaiffe (5) legte der französischen Academie einige Schrauben von sehr *eisenhaltigem Messing* vor, welche bei der Construction eines Galvanometers benutzt dessen Gebrauch unmöglich machten. Er glaubt, daß durch Betrug eine solche

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1874, Nr. 8; Dingl. pol. J. 311, 822. — (2) Am. Chemist 5, 178. — (3) Jahresber. f. 1871, 988; f. 1878, 993. — (4) Dingl. pol. J. 311, 822. — (5) Compt. rend. 78, 152.

Menge von Eisen in das Messing dagegen ist der Ansicht, daß bei und Eisen sich mit einander legirten eisernen Geräthen bei der Herstellung, Eisen in dasselbe zu bringen.

J. P. Kimball (2) untersucht *netzeisenstein*, der in einem mächtigen bei Cruger am Hudson vorkommt in drei Varietäten. I und II sind weißlich, III ist geschichtet und glänzt dunkel, IV ist quarzreich, glänzt wie III.

	I
{ Magnetisches { Oxyd vom Eisen }	45.86
Zweifach-Schwefeleisen	2.68
Manganoxyd	0.55
Thonerde	39.86
Kalk	0.47
Magnesia	7.18
Phosphorsäure	0.22
Kieselsäure	0.51
Titansäure	2.41
Wasser	1.16
Metallisches Eisen	34.44
Schwefel	1.40
Phosphor	0.09

Das Mineral besteht demnach aus Magnetit und Magnetit. Kimball weist die Massen vorkommende Material für hüttenmännische Zwecke. Als schwer schmelzbares Gestein kann es für Puddelöfen, für Siemens-Öfen und für Bessemerbirnen. Immer wird es durch seinen hohen Eisenoxydgehalt

(1) Compt. rend. 70, 200. — (2) .

Seite ist es aber auch ein vorzügliches Flußmittel bei Hochöfen, in denen kieselssäurereiche Beschickungen niedergehen.

Leithner (1) benutzt die Rückstände von den kupferhaltigen Kiesen, die in Schwefelsäurefabriken zur Erzeugung von schwefliger Säure gedient haben, zur *Darstellung eines kupferhaltigen Eisens*, welches zur Fällung von Cementkupfer dienen soll. Die Kiesbrände werden unmittelbar neben dem Hochofen durch nochmaliges Rösten möglichst von Schwefel befreit, dann mit Kalk gemischt verschmolzen. Das so erhaltene Roheisen liefert seinen Kupfergehalt zu dem der Lösungen, aus denen es das Kupfer niederschlägt.

M. L. Gruner (2) macht über die *von Roheisen, Schlacken und Stahl bei hoher Temperatur absorbirte Wärmemengen* folgende Mittheilungen. Die Zahlen geben die Calorien, die die Gewichtseinheit der Substanz enthielt; sie wurden beobachtet mit einem Wassercalorimeter und stellen nach Gruner Minima dar, da kleine Wärmeverluste unvermeidlich waren. 1. Die grauen Roheisensorten nehmen beim Austritt aus dem Ofen nur 280 bis 285 cal mit, besitzen aber oft bei der Ankunft oben im Heerde 300 bis 310 cal. 2. Weißes Roheisen besitzt unter denselben Verhältnissen 20 cal weniger. 3. Graues Roheisen besitzt bei seinem Erstarrungspunkte 244 bis 245 cal, unmittelbar nach dem Erstarren 221 bis 222 cal. 4. Weißes Roheisen hält bei seinem Erstarrungspunkt 226 bis 235 zurück und gleich nach dem Erstarren 192 bis 203. Die weißen Eisensorten haben also eine latente Wärme von 32 bis 34 cal, die grauen nur von 23 cal. 5. Die Schlacken halten $\frac{16}{10}$ von der Wärme des Eisens zurück, bei grauem Eisen also 500, bei weißem Eisen 450 cal im Momente des Abflusses. 6. Die latente Wärme der Schlacken beträgt etwa 50 cal. 7. Bessemerstahl gewinnt durch das Frischen 30 cal über die Hitze des Roheisens; geschmolzener Stahl enthält oft

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1874, Nr. 2; Dingl. pol. J. **211**, 349. — (2) Ann. Min. [7] **4**, 224; Berg. Hütt. Ztg. 1874, 115; Dingl. pol. J. **212**, 527.

0 cal. 8. Die hier beobacht
ouillet beobachteten Schm
Feißes Roheisen schmilzt bei . .
raues siliciumhaltiges Roheisen sch
gewöhnlicher Stahl schmilzt bei .
Feiße Roheisensorten haben beim Ve
Hochofens eine Temperatur von
raue Roheisensorten eine solche v
essemerstahl erreicht im Converter f
des Frischens wenigstens eine Tem
ie in den Jahren 1868, 1869
führten besten *deutschen Spie*

	1868		
	85-570	84-455	8
an	9-142	10-625	1
r	0-082	0-084	
t u. Nickel	0-005	0-005	
an	0-068	0-868	
nstoff	5-048	4-804	
an	—	0-002	
hor	0-087	0-044	
ntum	0-082	0-045	
an	0-016	0-016	

. Handfield Morton (2) :
das *Silicium im Roheisen* ent
oheisen in verdünnten Säur
m-von Kieselsäure zurück.

beim Erhitzen von Bessen
felsäure oder mit Jod in zu
Versuchen wurde die Luft ar
Wasserstoff oder Kohlensäur
dafs im ersten Falle Silicium
Bildung von schwefliger Säur
dung von Jod, unter De

Der Rückstand bei der Behandlung des Roheisens mit rauchender Schwefelsäure bestand aus einem Gemisch von krystallisirter und amorpher Kieselsäure, enthielt keine Spur von freiem Silicium. Ebenso konnte in dem Rückstande, welcher bei der Auflösung von Roheisen in Flußsäure hinterblieb, kein Silicium gefunden werden. Aus diesen Beobachtungen zieht Morton den Schluß, daß das Silicium im Roheisen mit dem Eisen chemisch verbunden, ihm nicht mechanisch beigemischt sei. Wenn das Eisensilicium durch die Säuren oder das Jod zersetzt wird, soll das Silicium im Momente des Freiwerdens sich oxydiren; freies Silicium widersteht der Einwirkung der vorhandenen Oxydationsmittel. — Es gelang Morton auch, durch Erhitzen von Roheisen in einem Wasserstoffstrom Silicium zu verflüchtigen. Das über das Roheisen geleitete Gas wurde in verdünnte Kalilauge geleitet, diese nachher angesäuert, zur Trockne verdampft und die Kieselsäure bestimmt. Ein Eisen, welches 4.612 Proc. Silicium enthielt, gab an den Wasserstoff 0.344 Proc. Silicium ab, ein zweites weißes Roheisen mit 4.704 Proc. Siliciumgehalt gab an Wasserstoff 0.494 Proc. ab. Freies Silicium verbindet sich unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit Wasserstoff; auch hier wird man zu der Annahme geführt, daß durch den Wasserstoff eine Verbindung von Eisen und Silicium zersetzt wird. Morton setzt diese Versuche fort, namentlich um zu bestimmen, unter welchen Verhältnissen der ganze Siliciumgehalt durch Wasserstoff verflüchtigt werden könnte.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) machten nähere Angaben über ihre schon früher kurz erwähnten (2) Untersuchungen über *siliciumreiches Eisen*. Eisen, welches reich an Silicium ist, verwendet man für den Bessemer-Proceß nicht nur, weil es eine hohe Temperatur im Converter bedingt, sondern auch, weil es beim Frischen nicht so große Verluste durch Funkenwerfen herbeiführt. Das Funkenwerfen ist besonders

(1) Ann. min. 1874, 4, 1; Berg. Hütt. Ztg. 1874, 144; Dingl. pol. J. 214, 78. — (2) Jahresber. f. 1873, 996.

durch die
hält, siliciu
l zeigt da
Erscheinun
ten erhitzt
rfnahme vo
ach im Sta
· Silicium :

lebes ursprüng
tündigem Erh
ntündigem
in die Gasse
leher ursprüng
tündig. Erhitze

„ „
) Eisen sch
Gefäße aus
Kalkiegel
ngehalt. —
ein nach (e
sie schreit
ntlich aus
um auf. D
ilspänen u
Proc. Silici
rry (1) m
chte Stücke
niedeeisen
ape und er
lsen lieferten
mm Baromet
Roheisen gab
leeisen liefert
) Roheisen ge
ndlich gaben

Zusammensetzung der Gase in Procenten :

	CO ₂	CO	H	N
Aus Spiegeleisen	0·942	17·87	81·105	—
Aus weißem Roheisen	6·800	2·32	84·000	6·88
Aus Schmiedeeisen	9·920	34·262	54·100	1·718
Aus grauem Roheisen	1·600	5·200	89·700	3·250
Aus Stahl	16·550	24·352	52·610	6·488.

In ähnlicher Weise untersuchte Parry die Gase, welche die Koks bei ihrer Darstellung zurückhalten. Eine Kohle, welche 65·600 Proc. Kohlenstoff, 4·243 Proc. Wasserstoff, 0·807 Proc. Schwefel, 5·170 Proc. Asche, 24·180 Proc. Sauerstoff und Stickstoff enthielt, lieferte 77·28 Proc. Koks von der Zusammensetzung :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Asche	Sauerstoff u. Stickstoff
84·860	0·187	0·850	8·800	6·303 Proc.

Nach siebenstündigem Erhitzen enthielten die Koks :

89·459	Spur	0·795	8·450	1·805 Proc.
--------	------	-------	-------	-------------

Parry untersuchte nun das Gas, welches die Koks bei diesem Erhitzen im Vacuum abgaben. 20 g Koks wurden 2½ Stunde erhitzt, sie lieferten dabei 301·5 cbcm Gas, welches enthielt :

Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Sumpfgas	Stickstoff
22·80	13·49	50·00	13·80	0·00 Proc.

Bei weiterem Erhitzen während 7 Stunden wurden 586 cbcm Gas geliefert von der Zusammensetzung :

8·10	8·80	98·45	0·00	0·00 Proc.
------	------	-------	------	------------

Bei weiteren 1½ Stunden wurden durch Erhitzen 65·6 cbcm Gas ausgetrieben :

5·721	5·150	86·129	—	— Proc.
-------	-------	--------	---	---------

Nach weiteren 1½ Stunden wurden wieder 80 cbcm Gas gesammelt :

4·800	5·110	90·090	—	— Proc.
-------	-------	--------	---	---------

Nach einer Stunde waren wieder 62·5 cbcm Gas erhalten :

9·65	0·70	89·65	—	— Proc.
------	------	-------	---	---------

Nach einer Stunde endlich waren noch 21·6 cbcm Gas gesammelt :

9·385	8·200	81·200	—	1·215 Proc.
-------	-------	--------	---	-------------

isen

als
1/2 st
n l
Ver
lie
n k
e. -
n i
ist
it r
uftl
libr

eob.
Ges
de
arbe
keit
Th
von
ie f
liche
yd
W
rot.
) b
Der
nar
halt
reif
eln
a d

[2]
Che
uli,

geschlagene Princip bei Ihrer Construction eines mechanischen Puddelofens benutzt, in welchem eine horizontale, kreisrunde, an einer verticalen Spindel befestigte Pfanne unter einem dem gewöhnlichen Puddelofen ähnlichen Gewölbe rotirt. — Sehr wesentlich wurde dieser Ofen von Pernot verbessert, der der kreisrunden Pfanne eine solche Neigung gegen die Arbeitsöffnung zu giebt, daß bei der Rotation ein Theil der geneigten Heerdssole unbedeckt bleibt von Eisen und Schlacken. Dieser in den heißen Luftstrom emporragende Theil der beweglichen Heerdssole wird einer energischen Oxydation unterworfen sein, die Oxydationsproducte aber werden gleich nachher von dem Metall und Schlackenbade aufgenommen u. s. w. Mit Pernot's Ofen wird nur das Rühren, das Puddeln mechanisch vorgenommen, die Formung der Luppen u. s. w. geschieht in gewöhnlicher Weise. In einer Woche (elf 12stündige Schichten) erhielt man auf der Hütte von Petin und Gaudet in St. Chamond mit diesem Ofen 500 Centner Puddeleisen (ein gewöhnlicher Handpuddelofen liefert nur 240 Centner). 1000 kg Schmiedeeisen wurden aus 1030 kg Roheisen erzeugt (im gewöhnlichen Puddelofen sind 1200 kg Roheisen nöthig). Der Kohlenverbrauch wurde von 1500 auf 1200 kg vermindert.

Auch Th. M. Drown (1) theilt Seine Erfahrungen über Danks' Puddelofen mit. Auch Er weist darauf hin, daß die Natur und Befestigungsart des Ofenfutters die meisten Schwierigkeiten bereite. Da aber mit diesem Apparate eine größere Ausbeute an Puddeleisen zu erhalten sei, da namentlich auch die Entfernung von Phosphor aus dem Eisen gelinge und endlich, wie Siemens (2) gezeigt habe, dieser Ofen auch benutzt werden könne zur Gewinnung von Schmiedeeisen und Stahl aus den Erzen, so glaubt Drown diesem Puddelofen eine große Zukunft versprechen zu können.

F. C. Knowles (3) schildert eine neue Methode der Ueber-

(1) Engineering and Mining Journal 18, Nr. 5; Berg. Hütt. Ztg. 1873, 456; Chem. Centr. 1874, 107. — (2) Jahresber. f. 1873, 1001. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 334.

Herstellung von Roheisen in Schmelzöfen, welche das gewöhnliche Eisen mit einem großen Wärmeverlust, großer Verunreinigung des Eisens) suchen, die Reinigung der Heizung von Kohlen durch die Erzeugung einer sehr basischen Schlacke (1 Proc. Kieselsäure enthält, 2 Proc. reines Eisenoxyd zum 2. Theil und Phosphor aus dem Eisen durch Natriumnitrat oder Natriumcarbonat). Als Wärmequelle benutzt man Kohlenoxyd und auf 500° erwärmter Dampf, welcher aus den Öfen, in denen Anthracit umgeschmolzen wird, in die Wirkung der aus Kalkstein durch die Erzeugung, indem man diese durch die Erzeugung gewinnt man das Gas durch das Erhitzen auf Kohle. Kohlenoxyd erhält man gemischt, daß die Kohlen "neutraler Flamme" entsteht. Kohlenoxyd wird in Kohlenoxyd verwandelt, in Stickstoff wird; dann wird das Gas im Erhitzen von Dampfkeschmelzöfen gebracht. — Das Eisen wird in einen Ofen gebracht, der dessen Wände durch einen Wasserkreislauf gekühlt werden. Um der Hitze zu widerstehen, bekommt dieser Ofen eine feuerteste Thon, er wird aus einer Art Email, welche aus Quarz, Bauxit und Eisenoxyd hergestellt ist. Diese Anordnungen sind wichtig sein. Mit dem geschmolzenen Eisenoxyd (Hämatit) durch den Boden des Apparats und Luft eingeblasen. Durch

Mischung des Ofeninhaltes erreicht. Ist bei dieser Behandlung das Silicium des Roheisens in eine Schlacke verwandelt, so wird diese entfernt und durch ein Gemisch von Aetznatron und reinem (kieselsäurefreien) manganhaltigen Eisenerz ersetzt. Ist durch diese Agentien mit dem Kohlenstoff zugleich Schwefel und Phosphor aus dem Roheisen entfernt, so wird das Product des Processes (Stabeisen oder Stahl) in Gänzeformen gegossen und sobald es in Wasser hinreichend abgekühlt ist unter Walzen, Hämmern u. s. w. bearbeitet. — Auf die Berechnung der bei diesem Prozesse zu Wirkung kommenden Wärmemengen, auf die Berechnung der Kosten des Verfahrens ist hier nicht der Ort einzugehen.

J. Alston Cabell (1) analysirte ein Eisen, welches in krystallähnlichen Granalien an der Wand des Schweißofens gefunden wurde, in welchem Heaton-Stahl zum Schmieden angewärmt wurde. Das Eisen war weich, liefs sich leicht feilen und sägen, wurde durch Abschrecken nicht hart, hatte also die Eigenschaften von Stabeisen. Es besafs das spec. Gew. 7.86. Die chemische Zusammensetzung dieses weichen Eisens war folgende sehr auffallende :

Kohlenstoff	1.121 Proc.
Silicium	0.024 „
Schwefel	0.037 „
Phosphor	0.436 „
Eisen	98.882 „
<hr/>	
100 000.	

F. Kick (2) beobachtete, dafs das Brüchigwerden durch *molekulare Veränderung des Schmiedeeisens* nicht allein durch häufige Erschütterung, sondern auch durch plötzliche Abkühlung aus höherer Temperatur bewirkt werde. Kesselblech von 10 mm Dicke zeigte, als es nicht bis zum Rothglühen aber nahe an diese Temperatur erhitzt rasch in Wasser gekühlt war, eine etwa 1 mm dicke Schicht von krystallinischer Structur auf beiden Seiten des sehnig gebliebenen Kernes. — Kick glaubt, dafs

(1) Chem. News 30, 142. — (2) Dingl. pol. J. 213, 358.

44.65 g zugenommen. Die entsprechenden Zahlen bei dem zweiten Stücke waren 5124.00 g, 5199.60 g und 75.60 g :

	Zusammensetzung d. Eisens vor der Cementirung	Zusammensetzung d. Rohstahls	
		1.	2.
Eisen	0.99100	0.98200	0.97650
Chem. gebund. Kohlenstoff	0.00118	0.00995	0.01512
Silicium	0.00105	0.00107	0.00120
Schwefel	0.00012	0.00006	0.00005
Phosphor	0.00100	0.00125	0.00180
Mangan	0.00222	0.00220	0.00218
Nicht bestimmt	0.00343	0.00347	0.00365.

Ein Stück schwedisches Stabeisen von 2000.45 g Gewicht wog nach der Cementirung 2026.22 g, hatte also um 25.77 g zugenommen :

	Zusammensetzung des Eisens vor der Cementirung	Zusammensetzung des Rohstahls
Eisen	0.99450	0.98170
Kohlenstoff	0.00300	0.01580
Silicium	0.00016	0.00080
Schwefel	0.00015	0.00005
Phosphor	0.00057	0.00065
Mangan	0.00090	0.00070
Nicht bestimmt	0.00072	0.00080.

Bei allen Versuchen war der Rohstahl mit einer zarten Schicht von Graphit überzogen. Nach dessen Beseitigung zeigte sich die Oberfläche der Stäbe mit Blasen überzogen, im Inneren waren die Stäbe weiß. — Immer verliert das Rohmaterial bei der Cementirung eine kleine Menge von Eisen. Auch bei einem Versuche mit reinem Eisen trat bei der Cementirung dieser Verlust ein. Boussingault ist der Ansicht, daß der in Kohlenasche nicht fehlende Gehalt an Chlormetallen die Veranlassung ist zur Verflüchtigung von Eisenchlortür. Das Cementirpulver nimmt übrigens immer etwas Eisen auf. — Während der Aufnahme von Kohlenstoff durch das Eisen wird Schwefel von letzterem abgegeben. Der Austritt von Schwefel schreitet weiter vor bei dem Raffiniren des Rohstahls, z. B. bei dem Umschmelzen. Der beste Stahl enthält nichts als Eisen und Kohlenstoff,

alle übrigen Bestandtheile des Sch
sein oder dürfen nur noch in Sp
sein. — Auf Anregung von Bouss
Claire Deville (1) aus über die E
*Rohcemente*stahl. Er glaubt, daß die
stoff, der während der Cementat
nachher wieder frei würde. — Ber
Eisen mit Wasserstoff, ähnlich wie
Rothgluth eine chemische Verbindu
Temperatur unter Freiwerden von
Auch die auf der Oberfläche des
phitschicht hält Berthelot für e
Verbindung von Eisen und Kohlen
aus beiden Elementen entsteht, ode
mittelung von Kohlenwasserstoffen.
welcher die Aufmerksamkeit auf e
Auflösung von Eisen und Stahl in
Discussion über die Natur des St
Boussingault (4), Dumas (5) u
die aber etwas wesentlich Neues ni

F. Kick (7) spricht über das
Durch Aetzen der Oberfläche von
kommt man einen Einblick in die
kann dadurch die Natur des Mater
beitung erkennen. Als Aetzflüssigk
ein Gemisch von 1 Thl. Salzsäure
Spur Antimonchlorid (auf ein Lit
centrirte Antimonchloridlösung) an.
vorher durch Feilen oder Schleife
etwa 2 cm hohen Wachsrande, bri
so gebildeten Kasten und sieht i

(1) Compt. rend. 78, 1464. — (2) Eb
— (4) Ebendas. 1513. — (5) Ebendas.
(7) Dingl. pol. J. 212, 40.

Aetzung tief genug vorgeschritten ist. Muß sie noch tiefer werden, so erneuert man die Säure; ist schließlich die Aetzung genügend, so wäscht man mit alkalisch gemachtem, dann mit reinem Wasser und schützt die Aetzung vor der Bildung von Rost durch Aufstreichen von Damarlack auf das getrocknete Präparat. Der Zusatz von Antimonchlorid zu der Aetzflüssigkeit wirkt dem schnellen Rosten entgegen. — Weiches sehniges Schmiedeeisen wird so gleichmäßig geätzt, daß die Aetzfläche licht und matt glänzend bleibt, Kohlenstoff scheidet sich wenig ab. Etwa vorhandene unganze Stellen und Aschenlöcher kommen zum Vorschein. — Feinkorneisen verhält sich ähnlich, die Aetzfläche ist meist noch gleichförmiger, aber dunkler. — Grobkorneisen und kaltbrüchiges Eisen wird von der Säure stark angegriffen, schon nach 10 Minuten färbt sich die Aetzfläche unter der Säure schwarz, nach 30 Minuten kann man einen schwarzen Schlamm abwaschen, das Metall selbst aber bleibt nachher schwarz und ist mit zahlreichen kleinen Löchern versehen. — Schmiedbarer Eisenguß (adoucirtes oder getempertes Eisen) wird von der Säure sehr stark geätzt und die Aetzung ist eine sehr ungleichförmige. — Puddelstahl, Cementstahl, Bessemerstahl liefern gleichmäßige hellgraue Aetzflächen, in denen die Schichtungslinien und etwaige unganze Stellen hervortreten. Die feinsten Haarrisse treten bei der Aetzung deutlich hervor. — Graues Roheisen liefert dunkelgraue gleichförmige Aetzung. Weiches und halbirtes Eisen lassen deutlich die weißen Bestandtheile als lichtgraue Parteen auf dem dunkeln, durch das graue Roheisen bedingten Grunde erkennen. — Durch Aetzung von fertiger Waare läßt sich so erkennen, welches Material verwendet wurde und wie man dasselbe verarbeitet hat. Die Art der Packetirung in den Walzwerken läßt sich am fertigen Stück in dieser Weise controliren. — Ohne Wiedergabe der dem Originale angefügten Zeichnungen ist dieser für Consumenten und Producenten gleich wichtige Gegenstand hier nicht näher zu besprechen.

H. Meidinger (1) liefert *vanoplastik auf der Wiener W* nur folgende Notizen entnomme Comp. in Paris fabricirt jetzt stände aus Kupfer mit galvan Gold und Silber. Die Kupfer Stellen, an denen die Zeichnung säure geätzt, die übrigen Theil schützt. Die geätzte Vertiefung niedergeschlagenes Silber oder Fläche des Gegenstandes gescl Schwefelung der Kupferfläche ka rothen oder schwarzen Grund ge auch gefärbtes Gold galvanisch mentirung nieder. — Das *Vernic* haltungsgegenständen wird jetzt nommen. — Zur Herstellung gr mentaler Gegenstände benutzen eigenthümliche Methode. Sie sch nieder, welche sofort das ganze immer leicht störende Zusamme gleichmäßige Abscheidung von Form erreichen sie dadurch, daß licht gleichem Abstände von al über stellen und die Kupfervit Blei durch eine starke Batterie wickelt sich dann Sauerstoff, de setzt und die ihres Kupfers bera frische concentrirte Lösung ers Figuren bis zu 9 m Höhe gelie werden in galvanischen Ateliers

(1) Badische Gewerbezeitung 1874
Centr. 1874, 1024.

und die einfache Kupfer-Zink-Schwefelsäure-Batterie benutzt. Daneben findet man auch die Meidinger'sche Modification der Daniell'schen Batterie. Die neue Inductionsmaschine von Gramme scheint vielfach Eingang in galvanische Werkstätten zu finden.

G. Schäffer (1) berichtet über Th. Schlumberger's Verfahren, um *gulseiserne Walzen für den Zeugdruck galvanisch zu verkupfern*. Die eisernen Walzen werden, nachdem sie abgedreht sind, zuerst in einer alkalischen Flüssigkeit abgebeizt, sodann mit reinen Feilen behandelt, so daß die Oberfläche rein metallisch ist. Sorgfältig ist diese sodann vor der Berührung mit den Fingern, vor dem Athem zu schützen. So vorbereitet kommt die Walze in ein Bad, in welchem mit einer Lösung von 2 Thl. Natriumsulfat, 4 Thl. Soda, 3 Thl. Cyankalium in 16 Thl. Wasser entweder eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 12 Thl. Wasser, oder eine solche von 2 Thl. Kupferacetat und 3 Thl. Ammoniak in 10 Thl. Wasser vermischt ist. In diesen alkalischen Bädern läßt man die Walze unter Wirkung einer Batterie von 4 bis 6 Elementen sich mit Kupfer überziehen. Nach 24 Stunden pflegt die ganze Walze gleichmäßig verkupfert zu sein, man bürstet sie dann, wäscht mit angesäuertem Wasser und führt sie sodann in ein saures Bad, in welchem eine Kupfervitriollösung von 20° B. sich befindet, der auf je 150 Liter 0.5 l Schwefelsäure zugesetzt wurde. Bei 15 bis 18° C. erhält hier die Walze in drei bis vier Wochen einen 0.75 mm dicken Kupferüberzug. Man muß durch öfteres Drehen der Walze für gleichmäßige Verkupferung sorgen und erhält durch Kupferbleche die Concentration des Bades constant. Uebrigens ertragen diese verkupferten Eisenwalzen Druck bei Weitem nicht so gut, wie reine Kupferwalzen, die Kupferschicht löst sich leicht vom Eisenkern ab und bei irgend welcher Beschädigung kommt leicht eine störende chemische Wirkung des Eisens zum Vorschein.

(1) Bull. société industr. Mulhouse 44, 120 in Dingl. pol. J. 313, 431.

1) Weiskopf (1) erzeugt *grüne Bronzierung auf Eisen*, für die geputzten Gegenstände mit einer Lösung von salzsaurem Silber in 20 Thl. Lavendelöl bestreicht und dann auf 150° C. erwärmt. Um bronzierte Zeichnungen hervorzubringen ersetzt man das Lavendelöl passend theilweise durch rothes Terpentin oder eine Lösung von Colophonium in Terpentinöl. Auf solchen Zeichnungen haftet nachher galvanische Verkupferung nicht, während diese auf den nicht bronzierten Stellen sehr gut anzubringen ist. — Kupfer, Messing, Zinn färben sich mattgrau, wenn man sie mit der obigen Lösung bestreicht und auf 250° C. erwärmt. Dieser Ueberzug ist aber, da er nicht sehr widerstandsfähig ist, durch Lack geschützt werden.

2) Sharples (2) macht darauf aufmerksam, daß zum Vernickeln von Metallen (3) am besten ein Bad von schwefelsaurem Nickel-Ammoniak verwendet werde. Den zu vernickelnden Gegenständen muß eine gegossene Platte von Nickel als Anode gegenübergestellt werden, die größer ist als der Gegenstand. Die Lösung, der zur Zersetzung des Nickelsalzes angewendet wird, muß nur schwach sein, drei Daniell'sche oder zwei Grove'sche Elemente reichen aus. Eisen muß vor der Ver-
g galvanisch verkupfert werden.

3) Martin und Delamotte (4) verwenden folgende Lösung zum Vernickeln der Metalle. In 15 l Wasser löst man 1250 g Salzsäure, 500 g Salmiak (oder Ammoniumsulfat) und 500 g Kaliumnitrat, erhitzt die Lösung auf 80° C. und sättigt sie mit frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat. Man sättigt weiter mit 2·5 l Ammoniak und verdünnt auf 25 l. Nach dem Abkühlen fügt man noch 500 g Ammoniumcarbonat zu, rührt um, sitzen und filtrirt. Die Flüssigkeit erscheint nun schwarz, enthält etwa 50 g Nickel im Liter und hat das spec. Gew. 1·05. Man fällt aus ihr das Nickel zweckmäßig bei 50° C.

1) engl. pat. J. 3113, 858. — (2) Dingl. pol. J. 3113, 160. — (3) Vgl. f. 1870, 1105; f. 1872, 969. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, engl. pat. J. 3113, 74.

Ein Zusatz von Kali oder Natron erlaubt es, dickere Schichten von Nickel galvanisch niederzuschlagen.

Nach Böttger (1) kann man *Zinkblech schwärzen*, indem man dasselbe nach dem Abputzen mit Salzsäure und Sand in eine Lösung von gleichen Gewichtstheilen Kaliumchlorat und Kupfervitriol in 36 Gewichtstheilen Wasser eintaucht, mit Wasser wäscht, trocknet und in eine Lösung von Asphalt in Benzol eintaucht. Schleudert man den Ueberschuß dieser Lösung ab und reibt nach dem Trocknen mit einem Baumwollenbausch, so bekommt man schwarze Tafeln, die namentlich zu Bedachungen sich vorzüglich eignen.

C. Künzel (2) fand wiederholt Gelegenheit, *chlorhaltige Metalle* zu beobachten. Aus einer salzs. Lösung wurden *Nickel* und Kupfer durch Kalk niedergeschlagen. Nickel fällt hier als reines Oxydulhydrat, Kupfer als Oxychlorür. Der Niederschlag wurde getrocknet, in Würfel vertheilt, reducirt. Dabei erhielt man nur schwammiges Nickel, nicht die bekannten festen Würfel; in Folge der Verdampfung von Chlorkupfer waren die Würfel porös geworden. Aber das Nickel liefs sich durchaus nicht zur Herstellung von weichem Argentan verwenden, das mit ihm erschmolzene Neusilber war spröde. Künzel beobachtete, daß dieses Metall noch 0.13 bis 0.18 Proc. Chlor enthielt. — Eben so fällt *Eisen*, aus Weißblechabfällen durch Beizen mit Salzsäure gereinigt, meistens chlorhaltig aus. Wenn man das Eisen für sich packetirt und walzt, bekommt man kaltbrüchiges Product. Dieses chlorhaltige Eisen läfst sich übrigens im Puddelofen sehr gut verwerthen. Man muß es der Charge zusetzen in dem Momente, wo der Inhalt des Ofens am lebhaftesten schäumt; man kann so durch den Chlorgehalt des Eisens einen etwaigen Phosphorgehalt der Charge entfernen. — *Zink*, welches in einer belgischen Hütte aus dem beim Verzinken von Eisenblech abfallenden Zinkgekrätz dargestellt

(1) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1878, 21 in Dingl. pol. J. 313, 440. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1874, 6; Dingl. pol. J. 313, 170.

, enthielt auch 0·2 bis 0·3 Proc. Chlor und war deshalb
mmen unwalzbar.

Barrett (1) beobachtete, daß *glühende Metalle in Wasser,
in Seife, Albumin, Glycerin oder andere organische Sub-
stanzen enthält, nicht abgeschreckt werden*. Taucht man z. B.
eine glühende Kupferkugel in Seifenwasser, so tritt nicht die
gewöhnliche Dampfentwicklung ein, wie bei der Berührung von
anderen Metallen mit Wasser. Die Kugel glüht in der Sei-
fenlösung fort. Sie ist umgeben von einer Dampfhülle, an
ihr Oberfläche das Licht vollkommen reflectirt wird, so daß
die Kupferkugel wie mit oxydirtem Silber umgeben erscheint. Bei
längem Verweilen der Kupferkugel im Seifenwasser nimmt
die Dampfhülle allmählich an Dicke ab, bis schließlich bei der
Berührung des Metalls und des Seifenwassers plötzlich eine
sehr heftige Dampfentwicklung eintritt.

Metallolde; Säuren, Oxyde, Salze.

Ed. Ott (2) beschreibt einen von Osc. Löw construirten
Apparat zur Erzeugung von *Ozon zu industriellen Zwecken*. Bei
diesem Apparat ist die Beobachtung von C. Than (3) benutzt,
daß Ozon in reichem Maße sich entwickelt, wenn Leuchtgas
oder ähnliche wasserstoffhaltige Substanzen in einem raschen
Strome verbrennen. Der in der Originalabhandlung abge-
gebene Apparat soll zu der Entfäulung von Branntwein oder
zur Fabrikation von Essig dienen.

Herd. Fischer (4) suchte den Zusammenhang zwischen
Zusammensetzung des *Kesselspeisewassers und des Kessel-
steins* zu erklären. Directe Versuche zeigten ihm, daß Gypse
in Kesselsteinen nicht vorkommt, daß vielmehr das Cal-
ciumsalz als $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ oder ganz wasserfrei in den

(1) Monit. scientif. [3] 4, 91. — (2) Dingl. pol. J. 281, 120. — (3) Jah-
rb. 1870, 216. — (4) Dingl. pol. J. 281, 208.

Kesselstein eingeht. Die Löslichkeit des Calciumsulfats wird durch die Gegenwart von Chloralkalien vermehrt, durch Temperatur- und Drucksteigerung vermindert. Herrscht im Kessel ein Druck von mindestens 3·5 Atm., so fällt das Calciumsulfat wasserfrei nieder. — Die Magnesia wird häufig in Kesselsteinen frei von Säuren, als Hydrat gefunden. — Auch kohlens. Kalk kann ohne gleichzeitige Ablagerung von Calciumsulfat feste Krusten liefern, namentlich wenn das Wasser, z. B. bei fehlerhafter Anwendung von de Haën's Wasserreinigungsmethode (1), freien Aetzkalk enthält. — Derselbe (2) bespricht in einem längeren Aufsätze die im Laufe der Zeit für *Kesselexplosionen* gefundenen Veranlassungen, unter besonderer Berücksichtigung von Kesselstein- resp. Schlammablagerungen.

K. Birnbaum (3) theilt die Resultate einer Untersuchung von Kesselspeisewasser und Kesselstein mit, aus der hervorgeht, daß das Anwärmen des Speisewassers mit fetthaltigem Dampf die Veranlassung war zu der Bildung eines Kesselsteines, der durch seinen Gehalt an Kalkseife (7 bis 8 Proc.) die vollständige Benetzung der geheizten Kesselwand verhinderte, eine Ueberhitzung der letzteren ermöglichte und dadurch den Kessel zerstörte.

A. Gawalowski (4) wendet gewöhnliche Syphonflaschen zur Herstellung von *kohlens. Wasser* an, indem Er in dieselben vor der Füllung mit Wasser ein Röhrchen aus Zinn einführt, das an einer Seite dicht geschlossen ist, an der anderen Seite aber einen mit Oeffnungen versehenen Schraubenstopfen trägt und welches Natriumdicarbonat und Weinsäure, durch eine gelochte Zinnplatte von einander getrennt, enthält.

O. Hausmann (5) construirte einen *Apparat zum Auflösen von Salzen* u. s. w. Derselbe besteht aus einem Kessel, in welchem ein Rührwerk thätig ist, das wie ein Segner'sches Rad durch ausströmenden Dampf bewegt wird. An den Armen

(1) Jahresber. f. 1873, 1009. — (2) Dingl. pol. J. 213, 296. — (3) Dingl. pol. J. 213, 488. — (4) Dingl. pol. J. 213, 402. — (5) Dingl. pol. J. 213, 129.

hängen Ketten,

Idon (1) nahm i
m *Kochsalz* bei F
afabrikation in d
beug durch Mag
setzt und aus di
ift- oder Dampfe

Idon (2) schilde
nen schon früher
ung des Mangans

Dieser Aufsatz
don jetzt gelung
mmensetzung Cal
r im Staße war
durch Oxydation

Näheres theilt E
sich die saure Ve
fern von Wichti
nicht so viel

spruch nimmt, als
out (4) bericht

Jahre 1872 (5) g
Grundlagen von D
enclever (6) be

h Deacon. Wä
land es erlaubt,
on immer mehr
Salzsäure als sol

.. ch. Ges. Ber. 1878
ff. (3) 4, 891. — (3)
- (4) Monit. scientif
tsch. ch. Ges. Ber. 11
'0, 1110; f. 1871, 10

nicht möglich, in Deutschland findet daher das Deacon'sche Verfahren mehr Eingang und ist z. B. die Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen im Begriff, diese Methode der Chlorbereitung anzuwenden. Deacon hat seine Apparate in neuerer Zeit so vervollkommenet, daß Er Chlorkalk mit 35 Proc. Chlor darstellt und dabei für 100 Chlorkalk nur 50 Steinkohlen verwendet. Hasenclever theilt aus einer von Deacon und Hurter veröffentlichten Brochure folgende Beobachtungen über die für die Chlorbereitung günstigsten Verhältnisse mit :

1. Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung der Salzsäure bei constanter Geschwindigkeit und Mischung der Gase :

Proc. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit Meter in Secunden	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
85.7	0.0087	378°	1.5
82.5	0.009	378	3.6
85.4	0.0104	457	28.1
86.9	0.0087	498	66.2
88.6	0.0095	511	66.1
40.6	0.0093	558	61.2.

2. Zersetzung der Salzsäure bei gleicher Temperatur, gleicher Geschwindigkeit, aber verschiedener Mischung der Gase :

Proc. HCl im Gasgemisch	Geschwindigkeit Meter in Secunden	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
41.9	0.0067	438°	26.2
30.0	0.0068	438	40.8
22.0	0.0061	438	60.5
21.5	0.006	438	62.0
18.9	0.0065	438	69.1
15.7	0.0062	438	88.8.

3. Zersetzung der Salzsäure bei constanter Temperatur und Mischung, aber verschiedener Geschwindigkeit der Gase :

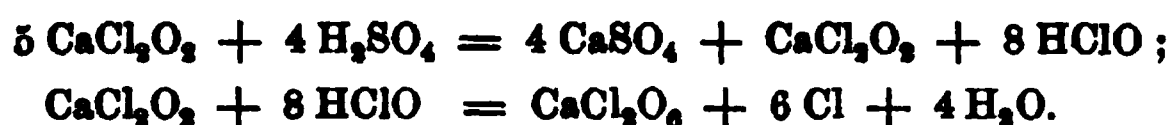
Proc. Salzsäure im Gemische	Geschwindigkeit Meter pro Secunde	Temperatur Celsius	Proc. Salzsäure zersetzt
37.2	0.00078	438°	42.9
36.0	0.00127	440.5	48.4
38.8	0.00265	406.6	28.4
40.4	0.0061	432	15.2
39.0	0.0098	438	16.0
40.2	0.0038	438	7.2.

se von Kupfervitriol wirken
imprägnirten Thonkugeln. I
es von dieser unzweckmä
gehen und dieselben durch s
setzen. — Das Chlor erhält
erdünnt, daß man den Kalk

Mal größeren Fläche ausbr
con's Apparat, bei dem
aern ein Ventilator die Beweg
m regulirt, bietet den Vor
halzsäuregas in die Atmosphä
E. Richters und G. Jun
zur Chemie des *Chlorkalkes*, i
eilen und die neueren Unter

von Kolb (2), Göpner
behandelten Chlorkalk mit F
dem normalen Hydrat enthi
in der Wärme aus Chlorcalc
der Chlorkalk beim Erwärme
• lieferte und die Lösung m
s noch kleine Mengen Chlo
hters und Juncker zu de
rkalk zu betrachten sei als
s, daß aber der Chlorkalk wed
chlorit als constituirenden B
ndlung des Chlorkalkes mit
ge Verbindung zersetzt in
chlorit. Die früheren Beob
wässerigen Lösung von C
denen hierbei bald Chlor,
s sollte, erklärten Richters
hungen :

) Dingl. pol. J. 211, 31. — (2)
f. 1878, 249; Monit. scientif. [3]



Der Chlorkalk enthält aber in der Regel, wenn auch nur kleine Mengen, Chlorcalcium. Göpner war der Ansicht, daß der Salzsäuregehalt des fabrikmäßig benutzten Chlors dieses Chlorcalcium entstehen liesse. Richters und Juncker weisen darauf hin, daß die Feuchtigkeit, die im Fabrikbetriebe dem Chlor nicht vollständig entzogen werden könnte, Veranlassung zur Bildung von Chlorcalcium und Calciumhypochlorit aus dem Chlorkalke geben könnten, daß aber Calciumhypochlorit unter Einfluß der Wirkung von Chlor nach der Gleichung: $3 \text{CaCl}_2\text{O}_2 = 2 \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2\text{O}_6$ in Calciumchlorat und Chlorcalcium zerfalle. — Das Vorkommen von Kalkhydrat im Chlorkalk, die Unmöglichkeit, das Kalkhydrat vollständig in Chlorkalk zu verwandeln, hatte Göpner in der Weise erklärt, daß der Kalk oberflächlich in Chlorcalcium verwandelt würde (durch den Salzsäuregehalt des Chlors) und daß diese Chlorcalciumschicht den Kern von Kalk vor der Wirkung des Chlors schütze. Richters und Juncker sind vielmehr der Ansicht, daß die Entstehung von hygroskopischen Salzen, wie Chlorcalcium und Calciumhypochlorit, dem Kalkhydrat, resp. dem Chlorstrom die Feuchtigkeit so entziehe, daß aus Mangel an Wasser die Wirkung zwischen Chlor und Kalkhydrat verhindert werde.

Gegenüber diesen Angaben von Richters und Juncker werden die Ansichten Göpner's in einem mit F. K. (1) unterzeichneten Artikel vertheidigt. Die hier gemachten Einwürfe suchen Richters und Juncker zu widerlegen (2).

P. Thibault (3) gewinnt das *Jod aus Phosphoriten*, indem Er bei der Behandlung dieser Mineralien mit Schwefelsäure zum Zweck der Superphosphatfabrikation einen geeigneten Apparat anwendet, in dem das Mineralpulver und die Schwefelsäure mit einander gemischt werden, während ein durch den Apparat ge-

(1) Dingl. pol. J. **211**, 461; Monit. scientif. [3] **4**, 725. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 839. — (3) Compt. rend. **79**, 384; Chem. News **30**, 166.

ener Luftstrom die freiwerdend, der aus Eisen construiert, derholt herabfällt. Das Wasser kann es so weit sättigen, nach Kupfervitriol wird dann rauchender Schwefelsäure zugefügt. — Einen ähnlichen Proceß beschreiben die Engländer.

F. Sestini (2) weist darauf hin, dass bei der Gewinnung des Schwefels die Reactionsgleichung: $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}_2$ ausdrücken lasse, dass also in der That die Gyps den Schwefel liefert.

H. Schiff (3) theilt einen Bericht des Ingenieurs L. Parodi über die Schwefelgewinnung in Sicilien mit, in dem Bezug auf rationellen Grubenbetrieb, w. haben wegen des allgemeinen

Calcarone-Betrieb noch in der That fördert jetzt das schwefelführende Gips, gewinnt etwa 2 Mill. Centner Schwefel, die Grube könnte man 3 bis 4

10.5 Frca. pro Centner an Schwefel liefern. Parodi's Berechnung würden

Mill. Centner Schwefel gegeben werden.

R. Radau (4) lieferte einen Bericht über die Gewinnung von Schwefel in der Kammerzuckerfabrikation.

W. Hasenbach (5) sucht die Fabrikation von Schwefelsäure aus der Kammerzuckerfabrikation in der Kammerzuckerfabrikation

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 435; (2) Ann. chim. ital. 1874, 241; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 558. — (4) Monit. sc. Ber. 1874, 678; Dingl. pol. J. 22

die Ermittlung des Stickstoffgehaltes in der Kammersäure nach einer einfachen und genauen Methode, die darin besteht, daß man die Schwefelsäure, welche Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält, mit Ammoniumsulfat zusammen erhitzt und das frei werdende Stickgas volumetrisch bestimmt. Um diese Methode auf ihre Genauigkeit zu prüfen, bestimmte Er zunächst in einer nitrosen Schwefelsäure (Thurmsäure) den Stickstoffgehalt nach der Methode von Siewert, nach der die Schwefelsäure in Kalilauge vorsichtig gelöst und aus dieser Lösung durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisenfeile der Stickstoff als Ammoniak entwickelt wird. Er erhielt so 0.10619 und 0.10620 g Stickstoff in 10 cbcm der Säure. 10 cbcm derselben Säure wurden sodann mit Schwefelsäure von 1.66 spec. Gew. auf etwa 150 cbcm verdünnt, hierzu etwa 6 g Ammoniumsulfat gegeben und sodann in einem Kohlensäurestrom unter Erwärmen das Stickgas ausgetrieben. Er erhielt so 0.248528 g Stickgas. Es fragte sich nun, wie viel von diesem Stickstoff von dem Ammoniumsulfat, wie viel von dem Gehalte der Schwefelsäure an Oxydationsstufen des Stickstoffs geliefert sei. Bei Gegenwart von Untersalpetersäure müßte die Reaction nach der Gleichung $3 \text{NO}_2 + 4 \text{NH}_3 = 6 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{N}$ verlaufen, dagegen bei Gegenwart von salpetriger Säure nach der Gleichung: $\text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{N}$; im ersten Falle müßten also $\frac{3}{7}$, im letzten Falle die Hälfte des erhaltenen Stickstoff aus der nitrosen Schwefelsäure stammen. $\frac{3}{7} \cdot 0.248528$ ist aber = 0.106512, eine Zahl, welche mit der oben direct erhaltenen sehr nahe übereinstimmt, die nitrose Schwefelsäure enthält also den Stickstoff in der Form von Untersalpetersäure. Die Kammersäure wurde in ähnlicher Weise untersucht. Durch Reduction der Oxydationsstufen des Stickstoffs in der Kammersäure durch schweflige Säure, Glühen der entweichenden Gase mit Kupfer und Sammeln derselben über Kalilauge wurde der Stickstoffgehalt direct bestimmt und das hier erhaltene Resultat mit dem verglichen, welches man erhielt beim Erwärmen der Kammersäure mit Ammoniumsulfat. Auch hier erhielt Hasenbach in beiden Fällen übereinstimmende Resultate, wenn Er die Kammersäure vor dem Zusatz des Ammo-

niumsulfats mit dem gleichen V specifischem Gewicht versetzte un Stickstoffgehalt $\frac{2}{7}$ für die Kamn 400 cbm Kammersäure enthielte entspricht 16.9 g Chilisalpeter in Production von 60000 Ctnr. Sch danach der durch die Absorption Verlust 38 Ctnr. Chilisalpeter o Salpeter, die zur Fabrikation dies

C. Büchner (1) kritisirt di Er ist der Ansicht und unterst daß bei der obigen Einwirkung Ammoniak die Hälfte des freier der Schwefelsäure gelösten Oxyd liefert würde, daß also die S enthielte. Unter dieser Vorausset Gerstenhäfer, die sich auf saurem Kaliumchromat stütze, riel als Hasenbach glaube. Bücl Salpeterverluste in Schwefelsäure Punkte auf: Ungleichmäßige i in der Zusammensetzung der Ein von heißer schwefliger Säure auf

Die Beobachtung von Fr. Einwirkung von schwefliger Säu oxydul, ja Stickstoff gebildet würd die *chemischen Functionen des Gl säurefabrikation* zu studiren. D am Glover-Thurm selbst, zum T führten zu folgenden Resultaten: Seitenwände etwa 8 m lang sind

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 164 über die chemische Großindustrie auf d. J. 1872, 24. — (2) Dingl. pol. J. 1874 718 u. 726.

9 m mißt, verdampft pro 24 Stunden 1400 kg Wasser. In derselben Zeit findet in dem Thurme durch Wechselwirkung zwischen der nitrosen Säure, die den Thurm von oben nach unten durchfließt, und der schwefligen Säure, die von den Kiesbrennern kommt, die Bildung von 550 bis 600 kg Schwefelsäurehydrat statt. Von der den Thurm durchfließenden Schwefelsäure werden 3 $\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. verflüchtigt und gelangen mit der schwefligen Säure in die Bleikammern. Die in den Thurm eingeführte nitrose Säure wird im Thurme vollständig denitrirt. Zwischen 40 und 70 Proc. der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen der nitrosen Säure werden hierbei bis zum Stickstoff desoxydirt; mit zunehmender Temperatur nimmt diese vollständige Reduction zu Stickstoff zu. — Vorster ist daher geneigt, den Glover-Thurm nur zur Concentration der Kammersäure zu benutzen, die Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure aus dem Gay-Lussac jedoch nimmt man rationeller vor durch directe Einführung dieser Säure in die Bleikammer nach vorhergehender Mischung mit Wasser. — Vorster berechnet, daß durch diese Art der Arbeit in England der Verbrauch des Salpeters von 5 Proc. der verbrannten Menge Schwefel auf 3 Proc. erniedrigt, daß dadurch 3600000 kg Natronsalpeter jährlich in England gespart werden könnten.

J. Glover (1) vertheidigt Seinen in den Schwefelsäurefabriken benutzten Thurm gegen den Vorwurf, derselbe sei sehr theuer. Er macht darauf aufmerksam, daß ein in Wallsend im Januar 1868 errichteter Thurm 450 Pfd. Sterl. kostete und seitdem bis zum 14. August 1874 für 70 Pfd. Sterl. Reparaturen nothwendig machte. Während dieser Zeit concentrirte dieser Thurm 73000 Tonnen (à 1000 kg) Schwefelsäure auf das spec. Gew. 1.750, ohne andere Wärme zu beanspruchen, als die von 15400 Tonnen verbrannter Pyrite.

Fr. Bode (2) beschreibt die Apparate, welche auf den

(1) Chem. News 30, 120; Dingl. pol. J. 213, 512. — (2) Dingl. pol. J. 213, 25.

Freiberger Hütten zur *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen* benutzt werden. Man fällt dort das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die nicht verdünnte Kammersäure (50° B.). Durch Vervollkommnung der Flug-Staubkammern hat man es dahin gebracht, daß in der Schwefelsäure nur 0·05 Procent arsenige Säure enthalten sind, so daß einmalige Fällung genügt, um alles Arsen zu beseitigen. Das Schwefelwasserstoffgas wird aus einem Rohstein entwickelt, der aus Stufkies, geröstetem Stufkies, schwefelhaltigen Abbränden von der Arsensublimation und Bleischlacken erschmolzen wird und der etwa 5 Pfundtheile Silber enthält, die aus den in Säuren nicht löslichen Rückständen der Schwefelwasserstoffbereitung gewonnen werden. Der Schachtofen, in welchem dieser Stein erschmolzen wird, ist im Original eingehend geschildert. Die Erzeugung des Schwefelwasserstoffs geschieht in einem Apparate, der aus zwei Kästen besteht. Der eine Kasten enthält Schwefeleisen und Säure, der andere dient dazu, die Vitriollösung aufzunehmen, wenn das entwickelte Schwefelwasserstoffgas nicht zur Fällung benutzt wird und im Entwicklungsgefäß Druck hervorbringt. Auf 100 Ctr. Kammersäure braucht man 150 Pfd. Schwefeleisen. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Kammersäure wird in einem Thurm aus Bleiblech vorgenommen. In diesen strömt die Säure durch neun Oeffnungen oben ein, sie wird durch Kipptröge auf 24 übereinander liegende Reihen von dachförmig gebogenen Bleiblechen vertheilt, die ihre spitzen Kanten nach oben richten und wechselständig angebracht sind. Diesem fein vertheilten Regen von Schwefelsäure tritt von unten das Schwefelwasserstoffgas entgegen. Das Gemisch von Schwefelsäure und Schwefelarsen, welches den Thurm unten verläßt, bringt man in Filtrirapparate, in denen durch Vacuum die Säure durch eine Filtrirschicht abgezogen wird, die aus säuredichtigen Chamottesteinen, Quarzpulver und Schwefelarsen gebildet wird. Die Waschwässer, mit denen man das Schwefelarsen von Schwefelsäure befreit (20 bis 40° B.), dienen zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs.

Fr. Bode (1) beschreibt den Apparat, welchen Faure und Kessler zur *Concentration der Schwefelsäure* anwenden. Die Verdampfung des Wassers aus der Schwefelsäure geschieht hier aus flachen Platin- oder Porcellanschalen, die entweder einzeln oder in grösserer Anzahl und in letzterem Falle terrassenförmig angeordnet benutzt werden. Die Heizung ist für sämtliche Schalen eine gemeinschaftliche; der Betrieb kann continuirlich gemacht werden, indem man die Säure durch das System von Schalen fließen läßt. Die concentrirte Säure fließt durch einen geeigneten Kühler direct in die Ballons. Die Dämpfe, welche aus den Schalen aufsteigen, werden in Bleikammern oder Bleiglocken mit Wasserverschluß an ihrem unteren Rande und Wasserkühlung auf ihrer Oberfläche condensirt, oder man leitet die Wasserdämpfe und die Destillationssäure von durchschnittlich 18° B. in die Bleikammer und kann hier dann natürlich an direct einzuführendem Wasserdampf sparen. In den Schalen steht die Säure nur etwa 10 cm hoch, so daß die Concentration ohne das in den Platinkesseln leicht eintretende Stossen erfolgt. Der ganze Apparat, dessen genauere Schilderung ohne Abbildungen nicht wohl möglich ist, zeichnet sich vor den gewöhnlichen Apparaten durch Billigkeit aus und durch bedeutende Ersparnis an Brennmaterial, namentlich wenn die Wasserdämpfe bei dem Betriebe der Bleikammern Verwendung finden. Es sind derartige Apparate im Betriebe, mit denen 300 Centner Säure von 66° B. pro 24 Stunden erzeugt werden.

H. Vohl (2) machte die Beobachtung, daß von einem im Rhein liegenden, mit etwa 600 Ballons concentrirter Schwefelsäure (66° B.) beladenen Schiffe beim Zerschlagen einiger Ballons nicht allein die direct von der Säure getroffenen Holz- und Eisentheile zerstört wurden, sondern daß flüchtige, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Verpackungs- oder Baumaterial entstehende Säuren die Zerstörung auch in größere

(1) Dingl. pol. J. 211, 26 u. 212, 204. — (2) Dingl. pol. J. 212, 518.

Entfernung führten. Directe Versuche mit Schwefelsäure (66° B.) auf Stroh, Sägen, zeigten, daß gleich nach der Behandlung mit Schwefelsäure wenig Chlor und sehr kleine Mengen von Essig-, Ameisen- und anderen Säuren auftreten, daß nach einigen Tagen aber die Essigsäuren aufhört und dann schwefeligen Producten vorherrscht.

C. M. Kurtz (1) lieferte eine Beschreibung von *Borsäure in Toscana*. Die Borsäure tritt in den Provinzen Pisa und Grosseto, der Montagna della Maremma, eine Ebene, deren höchste Erhebung der 1700 m hohe Sasso della Maremma⁴ ist. Die Gegend ist tertiär, arm an Petrefacten, nur Liaskuppen und jüngere serpentinitische Aufschlüsse. Die Soffioni liegen in dem Gebiet zwischen Cornia und Sajo. Die Familien Larderelli vorzugweise im Besitze dieser Gegend betreiben die Borsäuregewinnung in neuerer Zeit durch Bohrlöcher, in der Herstellung künstlicher Borsäure sind diese Bohrlöcher 50 bis 100 m tief, man schon bei 15 bis 20 m kräftige Borsäure. Ein Bohrloch (Foro Pietro auf der Höhe von 168 m tief und liefert einen Dampf. Die Schichten bestehen aus eocänen Sandsteinen, Sanden und Thonen, von den Wasserdämpfen, der Kohlenstoff beeinflusst; Gyps, Schwefel, Silicium, Eisen, etc. Gestein. Oft findet man beim Bohren Borax, moniumborat (Larderellit), Doppelsulfat, Magnesium, Eisenoxydul, Thonerde, deren Gebiete bedeutende Mengen v

(1) Dingl. pol. J. 212, 493.

kommen, enthalten wenig Borsäure. Braunkohlen sind in dem Terrain nicht selten, sie erklären das Auftreten von Kohlenwasserstoffen in den Dämpfen. Bohrlöcher ohne Wasser, die nur trockenen Dampf führen, sind gewöhnlich arm an Borsäure, man läßt ihre Dämpfe in künstlich erzeugte Lagoni treten oder benutzt sie zuerst zur Heizung der Pfannen und führt das Condensationswasser in Lagoni. Bohrlochwässer sind meistens sehr reich an Borsäure, sie können in der Regel, ohne erst in Lagonen angereichert zu werden, in die Pfanne wandern. Die Bohrlochwässer haben sehr verschiedenen Gehalt an Borsäure, die Quellen, die am wenigsten Wasser liefern, enthalten am meisten Borsäure.

	Gesammtrückstand pro Liter bei 50° C.	Borsäure- hydrat	Ammonium- sulfat
1. von Lago Durval's	2·880 g	1·526	0·078
2. „ S. Federigo	6·600 „	5·005	0·284
3. „ S. Eduardo	7·250 „	4·930	0·885
4. „ Travale (Foro Carlo)	0·936 „	0·230	0·020.

Frische Bohrlöcher liefern in der ersten Zeit sehr reiche Dämpfe, die jedoch nach wenigen Tagen rasch abnehmen in ihrem Gehalt an Borsäure, dann aber constant bleiben. Von den gasförmigen Exhalationen der Soffionen interessieren besonders Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Diese Exhalationen reagieren sauer, enthalten aber das Ammoniak, das nur in kleinen Mengen und nicht überall vorkommt, in der Form von Schwefelammonium, die Dämpfe neutralisieren nämlich Schwefelsäure. Oft enthält von dicht neben einander liegenden Soffionen die eine Ammoniak, die andere nicht. Kurtz ist der Ansicht, daß durch früher in der Tiefe wirkende vulkanische Thätigkeit Borsäure und Ammoniumsalze abgelagert wurden und daß diese Substanzen jetzt durch den Dampfstrahl mechanisch nach Oben geführt würden. Die chemischen Processe, welche bei der Ablagerung der Massen in der Tiefe, vielleicht theilweise noch heute thätig sind, hält Kurtz für noch nicht erklärt, vielleicht für überhaupt nie erklärbar. — Man läßt diese Dämpfe, die dem Boden entströmen, in sogenannten Lagonen gurgeln. Dabei nimmt das Wasser Borsäure und Ammoniumsulfat auf. Kurtz

ze solche Wässer un-
 05 g bis 22·575 g
 1·100 und 19·300
 0·253 bis 1·695 g
 über 70° C. warm
 ist für die Absorpti-
 on Bleiblech werden
 (8 Proc.) verdampf-
 tionendampf, sie
 hrem Boden treppe
 einer Stufe zur
 nsystem von 100
 0000 l verdampfen
 ps fallen, magnesi-
 MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -
 ger. Die concentr-
 len mit Bleiblech
 zieht dann die M-
 ien möglichst gere-
 mit Soffionendampf
 wieder in die Lag-
 en zu Düngesalzen
 z einige von den
 en nur noch folgen
 Düngesalzes Plat
 Travale gewonnen
 $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 +$
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 Borsäure
 Lösliche fremde Salze
 Sand
 Hygroscopisches Was-

heilungen über die
 P. Le Neve Fos

K. Kraut (1) wäscht Wolle zum Zweck der Gewinnung von *Potasche* mit warmem Wasser, dem Potasche zugesetzt ist. Die erhaltene Lösung läßt man in Behältern sich klären, dampft nachher die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand auf dem Herde eines Flammenofens. Die geglühte Masse enthält außer der dem Waschwasser zugesetzten Potasche auch die Kalisalze des Wollschweißes fast ganz in der Form des Carbonats.

G. Lunge (2) machte in einer Sitzung der chemischen Section der 47. Naturforscherversammlung in Breslau Mittheilungen über die *Fortschritte der Sodafabriken*. In der Fabrikation von Schwefelsäure liegt nach Ihm ein besonderer Fortschritt in der Einführung des Glover-Thurms und in der Verarbeitung der Pyrit-Abbrände auf Kupfer und Eisen. Da sich Hargreaves' (3) Verfahren der Glaubersalzfabrikation bewährt hat, wird die Schwefelsäuredarstellung wahrscheinlich aus den Sodafabriken verschwinden. Die Soda wird vorherrschend nach Leblanc's Proceß gewonnen, der namentlich in rotirenden Oefen gute und billige Resultate liefert. Der Ammoniakproceß hat in England wenig Eingang gefunden. — Die Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Fabrikation hat Fortschritte gemacht in Bezug auf die Chlorbereitung. Die Regenerirung des Braunsteins wird namentlich nach Weldon im Großen betrieben; etwa 70 Proc. von dem Chlor, welches zu dem vorliegenden Zwecke in England benutzt wird, stellt man mit nach Weldon regenerirtem Braunstein dar. Daneben hat eine Methode der Braunsteinregenerirung von Dunlop (Umsetzung von Manganchlorür und Calciumcarbonat durch Wasserdampf von 2 bis 4 Atmosphären und Erhitzung des Mangancarbonats bei Luftzutritt auf 300 bis 400°) Eingang gefunden. Deacon's Chlorbereitungsverfahren wird kaum benutzt; von 12 Fabriken, die dasselbe einführten, verließen schon 7 diese Methode. Der Grund davon liegt darin, daß die mit Kupfervitriol getränkten

(1) Dingl. pol. J. 214, 174. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1526.
— (3) Jahresber. f. 1873, 1018.

Thonkugeln allmählich in ihrer theilte Seine Erfahrungen in dessen Inhalt indefs erst nach d rücksichtigt werden kann.

David Hill (2) theilt Sei kation mit. Bei dem Proceß wirkung der Kohle auf Natriu Wirkung dieses Salzes auf C und unlösliches Schwefelcalcium Praxis eine grössere Menge vor nach obiger Theorie berechnet, dafs man durch Kohle und 1 machen mufs, dafs der Kuche laugen läfst; ein bestimmter (ist auch deshalb nöthig, damit der Rohsoda mit Wasser sich der Schmelze zertrümmert. Dies ist für so nothwendig erkannt, d in denen die Temperatur der S wird, dafs Calciumcarbonat die und Kohle zuerst so stark er caustisch wird und nun erst da Schmelze vollendet (Patent v son). — Das Natriumsulfat 1 den Salzen und darf nicht b sondern mufs lockere, leicht Der Kalkstein soll möglichst v enthalten. — Die Kohlen sollen stoff und arm an Asche sein. der Bestandtheile vor dem M und erhöht die Ausbeute. — Die bei guter Rohsoda durch falsch man die Rohsoda bei zu hoher

(1) Dingl. pol. J. 214, 464. —

Concentration unter 50° Tw. sinken und läßt man die Einwirkung des Wassers zu lange dauern, so wirkt das Schwefelcalcium und der Kalk auf die Soda ein, Schwefelnatrium und Aetznatron werden gebildet und durch Einwirkung der Luft entsteht häufig eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfat. Das entstandene Aetznatron hat gerade Neigung unlösliche Doppelsilicate mit Thonerde zu bilden. Rein weiße calcinirte oder auch Krystallsoda läßt sich aus der Sodalauge gewinnen, wenn man sie einige Zeit in geschlossenen Gefäßen auf 310° F. (154° C.) erhitzt und nachher oder vorher Kohlensäure einleitet. Namentlich die färbenden Eisenverbindungen (Natriumferrocyanür) werden so zerstört und beseitigt. Hill liefs sich in Gemeinschaft mit Black eine Art des Betriebes von rotirenden Sodaöfen patentiren, bei der möglichst reine Soda erhalten wird. Er controlirt genau die Zusammensetzung der Mischung, die in den Cylinderöfen kommt, richtet dieselbe so ein, daß kein überschüssiger Kalk aber auch kein überschüssiges Sulfat vorhanden ist, umgeht sodann die Bildung von Aetzkalk im Ofen, erhitzt die Füllung, bis sie im Ofen geschmolzen ist, zertheilt den erhärteten Kuchen auf mechanischem Wege und laugt aus bei niederer Temperatur, raschem Betriebe und der Vorsicht, daß die Lösungen nie zu verdünnt werden. Hill behauptet, in dieser Weise aus 100 Th. Natriumsulfat 69 bis 70 Th. Natriumcarbonat erhalten zu haben.

E. Solvay (1) veröffentlichte in einer Patentbeschreibung Seine Methode zur Durchführung des *Ammoniaksodaprocesses*. Die mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat gemischte Salzlösung läßt Er durch einen verticalen Cylinder von 35 bis 50 Fuß Höhe, der durch horizontale Siebflächen in eine größere Anzahl von Kammern getheilt ist, herunterfallen, während von unten nach oben durch diesen Cylinder der Kohlensäurestrom mit 1.5 bis 2 atm Druck hindurchtritt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1828; Dingl. pol. J. 211, 247.

C. W. Vincent (1) hielt
der Technik angewandten Sod

A. Bauer (2) macht das
Ammoniak-Sodaprocedé eine Natriumdicarbonat und Salmiak
in Ammoniumdicarbonat und
carbonat und Salmiak gemei
unter fortwährendem Einleiten
verdampft lieferten Krystalle
von Ammoniumdicarbonat. El
Lösung beim Abkühlen auf -
Krystallen ab, Kochsalz blieb
concentrirte Lösung von Natri
Erhitzen in einer zugeschmolze
Luft gekühlt wurde, in diese
niumdicarbonat. — Rud. Gür
man bei dem Ammoniak-Soda
von Kochsalz, Ammoniak un
man nach der Bildung des N
Salmiaklösung bekommt, die
triumdicarbonat enthält. Mit
Löslichkeitsverhältnisse ist G
an, daß 100 Th. einer bei 17°
(25·89 Proc.) bei gewöhnlicher
lichem Druck 5·742 Th. Natri
sind. — K. List (4) liefert ei
die bisherige Entwicklung d
beschreibt zunächst die von
und die Art ihres Betriebes;
lungen über das Verfahren,

(1) Chem. News 39, 210, 225,
1874, 272 u. 709; Dingl. pol. J. 31
1874, 644. — (4) Dingl. pol. J. 31
1874, 119, 93; Monit. scientif. [5] 4,

diesem Prozesse in Anwendung bringt. Aus den Angaben von Honigmann folgt, daß bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine gesättigte Lösung von gleichen Molekülen Kochsalz und Ammoniumcarbonat ein Gemisch von 94 Proc. Natriumdicarbonat und 6 Proc. Ammoniumdicarbonat niederfällt, während die Flüssigkeit neben 20 Proc. Salmiak noch 12 Proc. Kochsalz und 4 Proc. Ammoniumdicarbonat enthalte. Je weniger Kochsalz in Lösung sei, um so mehr Ammoniumdicarbonat falle nieder. Deshalb schlägt Honigmann vor, einen Ueberschuß von Kochsalz zu benutzen; statt 1 Mol. Kochsalz auf 1 Mol. Ammoniumcarbonat zu verwenden, schreibt Er vor, für diese Menge des Ammoniumsalzes 1.5 Mol. Kochsalz in Anwendung zu bringen. Man verbraucht danach zur Erzeugung von 100 Ctr. Soda (98 Proc.) nach dem neuen Prozesse 175 Ctr. Steinsalz, 150 Ctr. Steinkohle, 130 Ctr. Kalkstein, 6 Ctr. Schwefelsäure von 50° B. und 3 Ctr. Salmiak. Dieser Verbrauch an Salmiak ist durch die nicht zu umgehenden Verluste an Ammoniak bedingt.

J. E. Siebel (1) schlägt folgende Methode der *Sodafabrikation* vor. Man schmilzt Natriummetaphosphat (resp. rohe Phosphorsäure) mit Natronsalpeter zusammen. Die entweichende Salpetersäure wird condensirt. Die Schmelze, basisches Natriumphosphat, wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt und dann so concentrirt, daß sie bei 40° C. gesättigt ist, ohne etwas abzuscheiden. Die Lösung enthält jetzt neutrales Natriumphosphat und Natriumcarbonat. Man fügt nun eine concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat zu und läßt erkalten. Ammonium-Natriumphosphat scheidet sich krystallinisch ab, $\frac{2}{3}$ von dem im basischen Natriumphosphat enthalten gewesenen Natron ist nun als Carbonat in Lösung. Man fällt dasselbe durch Sättigung mit Kohlensäure als Dicarbonat, die Mutterlauge dient zur Lösung von neuen Mengen der Schmelze. Die vorher erhaltenen Krystalle von Phosphorsalz werden erhitzt, das frei werdende Am-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1786.

iak wird in Carbonat verwandelt, phat dient zur Zersetzung einer r. Aehnlich wie das Nitrat wird ium durch Metaphosphat zersetzt ger Wirkung von Wasserdampf v J. F. Flagg (1) bespricht das ung von *Natronsalpeter* in Chili.

Wasserglas (2) wendet man in an, indem man dasselbe mit p Kitt erhärtet in 6 bis 8 Stunden timon gemischt giebt es eine dur mmt und schönen Metallglanz b ht liefert es eine grauschwarze feinen Zinkspänen versetzt giebt a, metallisch glänzende Masse, die Zinkguß eignet.

E. Büchner (3) stellte Versuch amarin. Er prüfte zuerst die Ang es Ultramarin, wenn es aus gri niak dargestellt sei, Stickstoff ent so wenig, als früher Morgan (bestätigt die Beobachtung von grünen Ultramarins mit Salmiak orrufe, als wenn man Schwefel ben Büchner durch Versuche, bei e refel und Kohle für sich oder mi nt wurde, daß Kieselsäure für di Je reicher die Mischung an Kies iumsulfat kann man nachher hner glaubt daher, daß „der St iherer Beziehung steht, als zur Tho hungen von Thon und Soda färbt

1) Am. Chemist 4, 408; Arch. Pharm. [, 77. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, — (5) Jahresber. f. 1878, 1028.

stoff- oder Schwefelkohlenstoffstrom erhitzt grün, nachher im Luftstrom erwärmt blau. — Feines Natrolithpulver färbte sich im Schwefelkohlenstoffdampf geglüht schwarz, nahm aber in schwefliger Säure weiter erhitzt eine blaue Farbe an. Die von Scheffer (1) beschriebenen gelben und rothen Ultramarine hält Büchner für Zersetzungsproducte des blauen Ultramarins bei höherer Temperatur. — Die von R. Hoffmann angeblich gefundene krystallinische Structur des Ultramarins glaubt Büchner auf die krystallinische Beschaffenheit des Quarzsandes zurückführen zu müssen. — Bei Ultramarinanalysen reicht meistens concentrirte Salzsäure zur Zersetzung nicht aus. Wiederholtes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ist nach Büchner nöthig. Den Schwefel oxydirt man zweckmäfsig mit Kaliumpermanganat.

C. Unger (2) hat weitere (3) eingehende Studien über das *Ultramarin* angestellt. Er hält zunächst gegenüber den Beobachtungen von Morgan (4) und von Büchner (5) die Angabe aufrecht, daß das Ultramarin Stickstoff enthalte. Allerdings gelingt es nur Spuren von Ammoniak zu erhalten beim Schmelzen des Ultramarins mit Kaliumchlorat und Soda, aber auf der einen Seite beobachtete Unger beim Erhitzen von weißem Ultramarin mit Salmiak im Kohlensäurestrom kein Auftreten von freiem Stickstoff, es mußte also bei der Blaufärbung des Ultramarins, bei der der Salmiak zersetzt wurde, Stickstoff von der Masse aufgenommen sein, auf der anderen Seite führen theoretische Betrachtungen dazu, daß das Ultramarin Stickstoff enthalten muß. Ultramarin wird durch Schmelzen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Salpeter oder auch mit dem gleichen Gewichte Kaliumchlorat nicht wesentlich verändert, erst Zusatz von Alkalicarbonaten zu dem Gemische und lange andauerndes Erhitzen ermöglicht eine vollständige Zersetzung. Aus diesen

(1) Jahresber. f. 1873, 1024. — (2) Dingl. pol. J. 212, 224 u. 301; Monit. scientif. [3] 4, 949. — (3) Jahresber. f. 1872, 982. — (4) Jahresber. f. 1873, 1023. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 989; dieser Bericht S. 1116.

dafs der Schwefel nicht als Schwefelmetall oder saures Salz im Ultramarin enthalten sein kann. In der Analyse des Ultramarins sehr nahe 100 Procent an, wenn man Natron, Thonerde, Kieselsäure, dieselben annimmt und den Schwefel als solchen Schwefel jedoch nicht frei (weder durch Schwefelziehen, noch durch Glühen zu verjagen) im Ultramarin ist, Verbindungen von Schwefel mit Oxyden annehmen, so mufs, schliesst Unger, „ein Aequivalent Schwefels etwas anderes sein als Sauerstoff, und zwar alle übrigen Elemente nicht nachgewiesen wurden.“ In neueren Analysen und eingehende theoretische Beobachtungen hat Unger jetzt zu folgender Ansicht in Bezug auf die Ultramarinbildung. Aus der Beschickung, welche Thonerde, Natriumhyposulfit, Natriumcarbonat und Schwefel bildet, bildet sich zunächst ein Körper von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{SiS}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}$. Durch Oxydation bildet sich daraus $\text{Al}_2\text{SiS}_2\text{O}_4\text{Na}_2$. Durch Erhitzen dieses Körpers steht nach der Gleichung: $\text{Al}_2\text{SiS}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ (amorphes Silicat) $+ 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Al}_2\text{SiS}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ der blaue Körper $\text{Al}_2\text{SiS}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$, das Ultramarin. Natron“ nennt. — Aus den übrigen Angaben von Unger sei nur noch hervorgehoben, dafs bei der Analyse des Ultramarins mit Säuren nur $\frac{1}{8}$ vom Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff entweicht. Es ist ihm durch Behandlung von Ultramarin mit Silbernitrat das Natrium des Ultramarins zu ersetzen, ein Silberultramarin zu erhalten, welches gefärbt war und 32·08 Proc. Silber, nur 3·55 Proc. Schwefel enthielt. Mit Säuren übergossen färbte sich diese Verzierung, in Folge von Schwefelsilberbildung. Die Färbung der Goldbronze (wolframsaures Wolfram) gelingt nach H. Schnitzler(1) am besten, wenn

man in dem Gemenge von Zinn und saurem Wolframsäuresalz die Menge der Wolframsäure so steigert, daß das gepulverte, bei stärkerer Hitze in einem Tiegel geschmolzene Gemenge in eine Porcellanröhre gebracht bei schwachem Holzkohlenfeuer höchstens zusammensintert. Die Reduction erfolgt dann mittelst Leuchtgas in einigen Stunden. Nach mehrmaliger Reinigung mit heißer Salpetersäure, zur Oxydation des überschüssigen Wolframoxyds, und mit Natronlauge ist das Präparat ein im Sonnenlichte prachtvoll goldgelbes gleichmäßiges Pulver. — Die Violettbronze (Kali-Verbindung) verlangt etwas höhere Temperatur.

G. C. Wittstein (1) untersuchte ein *Bleiweiß*, welches sich durch eine schwach grauröthliche Farbe unvorthelhaft auszeichnete. Er fand, daß dieses Präparat in 20 procentiger Essigsäure sich auflöste bis auf einen Rückstand, dessen Gewicht 2.25 Proc. betrug. Dieser unlösliche Rückstand enthielt Kieselsäure, Bleisulfat und Eisenoxyd, so daß hier die röthliche Färbung durch Eisenoxyd, nicht durch farbige Oxyde von Blei- oder Silberoxyd (2) bedingt war.

Explosive Körper, Zündmassen.

Die im Jahresbericht für 1873 (3) erwähnte Arbeit von Sprengel über *neue Sprengmittel* ist auch in Dingler's pol. J. (4) ausführlich mitgetheilt.

S. Dana Hayes (5) veröffentlichte die Resultate einer großen Anzahl von Analysen von *Kriegs-, Jagd- und Sprengpulver*.

M. Deprez und H. Sebert (6) construirten einen neuen

(1) Dingl. pol. J. **212**, 223. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1057; f. 1872, 988; f. 1873, 1025. — (3) Jahresber. f. 1873, 1031. — (4) Dingl. pol. J. **212**, 323. — (5) Am. Chemist (1874) **4**, 246. — (6) Compt. rend. **78**, 1855.

Apparat zum Studium der Explosionen von Pulver. Sie nennen diesen Apparat Stempelapparat. Er besteht in einem Stempel, der in einem Zylinder, welcher mit dem Raume in welchem das Pulver verbrannt wird. Der Stempel ist mit einem Verbrennungsraum angefügt, durch welchen das gespannte Gas direct ausströmen kann. Durch einen mit Hilfe einer Feder verbundenen Widerstand kann die Bewegung des Stempels werden. Auf seine Oberfläche ein Gewicht gelegt, der bei der plötzlichen Explosion mit einer Geschwindigkeit sich weiter bewegen wird, bis er einer Hemmung erlangt hatte. Die Höhe, die der Hülfskörper fortgeschleudert werden kann, wird durch die Messung der Höhe, die er bei der Explosion durch eine Feder, auf die er gelegt wird, festgestellt werden kann. Unter verschiedenen Bedingungen dem Stempel ein Gewicht aufgelegt, so kann man die Geschwindigkeit, die er erlangt, den Druck und die Zeit der Bewegung mit p das Gewicht des bewegten Körpers, m die Masse des Stempels, t die Zeit, die er zur Bewegung der Stempel zurückgelegt hat, v die in Kilogrammen ausgedrückte Geschwindigkeit des Stempels während der Zeit t, g die Erdbeschleunigung, also Zeit erlangte Geschwindigkeit, so

$$F = \frac{p}{g} \cdot \frac{dv}{dt}$$

Da nun $v^2 = 2gh$, also $2v dv = 2g dh$

$$F =$$

Setzt man für die Differentiellen Δh und Δx , so ist Δx selbst klein gewählt wird. Wenn man h direct abliest, so

tungen Δh selbst bestimmen. Setzt man $\Delta x = 1$, so ist dann der Druck P , der bei dem Versuche entwickelt wurde, $= \Delta h$. Da $v = \frac{dx}{dt}$ und $dt = \frac{1}{v} dx$, so ist es möglich, eine Kurve zu construiren, deren Abscissen die Werthe von x , deren Ordinaten die reciproken Werthe von v sind. Durch eine graphisch durchgeführte Quadratur erhält man dann die Dauer der Bewegung. Mit Hülfe dieses sehr empfindlichen Apparats konnten Deprez und Sebert nicht nur den Druck bestimmen, den die Gase des verbrennenden Pulvers in der Geschützkammer hervorbrachten, sondern auch den Luftdruck, den das Geschos beim Austreiben der Luft aus dem Raume vor demselben bewirkte. — Dieselben (1) construirten einen zweiten Apparat, mit dem es möglich ist, die Zunahme der Geschwindigkeit in der Bewegung des oben erwähnten Stempels direct graphisch darzustellen. Sie nennen diesen Apparat *Accélérographe*. Bei diesem Apparat ist auch ein Stempel frei beweglich in einem mit dem Verbrennungsraume des Pulvers direct verbundenen Kanale. Der Stempel kann eine Bewegung von 4 bis 5 cm machen, ehe er gehemmt wird. Der Stempel trägt seitlich eine Metallplatte, die mit Ruß geschwärzt oder mit einem Firniß überzogen ist. Vor dieser Platte bewegt sich ein Stift aus Stahl, der senkrecht zur Axe des Stempels gerichtet ist, in Schwingungen, die ihm durch eine stark gespannte Kautschukfeder ertheilt werden. Diese Schwingungen stehen senkrecht zu der Richtung, in der der Stempel sich bewegt. In dem Momente, in dem das Pulver entzündet wird, combinirt sich die Bewegung des Stempels mit der Bewegung des Stahlstiftes auf der erwähnten Metallplatte zu einer Kurve, welche das benutzte Pulver charakterisirt und aus der in ähnlicher Weise, wie es oben geschah, die Zunahme der Geschwindigkeit in der Bewegung des Stempels berechnet werden kann. Durch mehrere Beispiele zeigen Deprez und Sebert die Brauchbarkeit ihrer Apparate.

(1) *Compt. rend.* 79, 980.

Chabrier (1) fand eine Methode aus der Intensität der Verbrennung die Fabrikation zurückzuschließen, nach einer Prüfung festzustellen. Er bringt auf blau gefärbtes Papier, dessen Ränder festigt sind, einen regelmäßigen Streifen Pulverkörnern, so daß dieselben liegen, etwa 0.5 g Pulver ist das sodann entzündet und die von ihm unmittelbar nach der Explosion fallend nicht sehr ins Auge, er tritt um je besser die Pulvermaterialien gearbeitet dann schwarze Punkte, die um so dichter einander liegen, je besser die Pulver. Von diesen Flecken aus erstrecken sich in verschiedenen Richtungen, sie rühren von verschleuderten Körnern und kommen je besser das Pulver gearbeitet war. Man sieht ein weißer Fleck entstanden, der heller hervor, je besser das Pulver ist, je dichter Pulver verschwinden die Ränder. Bei schlechter Mischung erscheinen die Flecken weißer, durch Potasche. Sehr unvollkommen pulverisirte Fabrikation Körner auftreten, die aus geschmolzenem Nitrit bestehen, welche Salze durch. Bei grobem Sprengpulver erscheinen sie mit gelber Schwefelzone umgeben. Chabrier konnte die Ränder genau verfolgen, Er konnte erkennen, daß die Walzmühle zerkleinerten Masse. Apparats in der ersten Stunde sehr feiner, schließlich gar nicht mehr in

(1) Compt. rend. 76, 1138; Dingl. p

wurden. Er stellte fest, daß durch Pulverisirtrommeln niemals dieselbe Zerkleinerung wie bei Walzmühlen erreicht werden könnte. Diese Resultate Seiner Untersuchungen wurden durch die gewöhnlichen Pulverproben bestätigt.

S. J. Mackie (1) schildert den gegenwärtigen Stand der Fabrikation von *Schiefsbaumwolle*. — Derselbe nahm in Gemeinschaft mit C. A. Faure (2) in England ein Patent auf die Herstellung *gekörnter Schiefsbaumwolle*. Fabrikabfälle werden entfettet, gekrempelt, dann nitriert. Nach sorgfältigem Auswaschen wird die Baumwolle durch rotirende Messer zerschnitten, durch Walzen zerquetscht und so unter Wasser aufbewahrt. Bei dieser Zerkleinerung sollen die Fasern so geöffnet werden, daß ein vollständiges Auswaschen der Säure möglich wird. Aus dieser Schiefsbaumwolle wird nun das gekörnte Pulver gewonnen, indem auf 67 Th. Wolle 28 Th. Zucker und 5 Th. Salpeter zugemischt werden, dieses Gemisch durch Drahtsiebe granulirt und sodann bei 38° C. im Vacuum getrocknet wird.

In Hamm an der Sieg wurden Versuche angestellt zur *Vergleichung der Wirkung von Nitroglycerin enthaltenden Sprengmitteln und Sprengpulver* (3). Bei den Versuchen wurden gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Sprengmittel unter möglichst gleichen Umständen zur Explosion gebracht. Die Reihe der Wirkungsgrade war folgende :

1. Gewöhnliches Sprengpulver 1
2. Sprengpulver mit größerem Gehalt an Salpeter und mit
Faulbaumkohle 3
3. Dualin (mit Nitroglycerin getränktes nitriertes Holzmehl) 5
4. Lithofracteur 5
5. Colonialpulver (Schießpulver von eigenthümlicher Zu-
sammensetzung, mit 30 bis 35 Proc. Nitroglycerin
getränkt) 5 bis 6
6. Dynamit 6 bis 7.

(1) Am. Chemist (1874) 4, 298. — (2) Chem. News 39, 166; Dingl. pol. J. 313, 174; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 741. — (3) Berg. Hütt. Ztg. 1874, 223; Dingl. pol. J. 313, 86.

Trat (1) benutzte während des Bleipikrat zur Füllung. Er in Wasser von einem Zug mit Ammoniak, bis das Mapapier zu röthen und die Färbung von Ammoniumbipikrat. Ein Niederschlag wurde gebildet, der so entfernt. Die so erhaltene Substanz wird durch Salzsäurechlorat, daß der Sauerstoff, um den Kohlenstoff zu ändern. Tragant schleimhaft. Dieses Gemisch wird so verwendet:



r Zündstoff steht etwa 1
Knallquecksilber. Wie
letzteres unter Detonati
amer statt, als bei Kna
ng mit den Zündnadel
ndlich. Durch Zusatz vo
bigem Gemisch kann n
en, wie Knallquecksilber
absolut rein sein. Enth
, so bringt er beim Zus
at und Bleipikrat die h
hörige Säure macht i
säure frei, die sich mi
as Bleipikrat einwirkt.
phen Phosphor nicht in
nen Firnis, der die E
zen soll. Dieser Firni
harz 750 g, Schellack

Diese Menge reicht aus, um 50000 Kapseln zu firnissen. Dieser neue Zündstoff zeichnet sich durch große Billigkeit vor dem Quecksilberpräparate aus, die Füllung von 1000 Kapseln mit der neuen Masse kostet nur 0.20 Franken.

Mörtel, Thonwaaren, Glas

P. Wagner (1) fand an zwei *Mörteln* in lufttrockenem Zustande folgende Zusammensetzung :

	I	II
Feuchtigkeit	0.86	0.2
Eisenoxyd u. Thonerde . . .	1.95	8.8
Manganoxyd	0.85	—
Magnesiumcarbonat	6.09	1.8
Calciumcarbonat	6.59	5.9
Calciumhydrat	7.90	82.3
Sand	75.38	55.0
Differenz (Chlor, Schwefelsäure)	0.90	2.0.

Das Haus, welches mit dem Mörtel I erbaut wurde, mußte wegen der schlechten Beschaffenheit des Mörtels wieder abgetragen werden, während der Mörtel II normale Beschaffenheit besaß.

Nach Wallace (2) hat der *Mörtel der großen ägyptischen Pyramide* folgende Zusammensetzung :

Wasserhaltiges Calciumsulfat	92.88
Calciumcarbonat	4.63
Magnesiumcarbonat	1.66
Thonerde (Eisenoxyd) . . .	0.24
Kieselsäure	0.88
Hygroskopisches Wasser . .	0.07

100.81.

E. Landrin (3) stellte Untersuchungen an über die

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Chem. News **37**, 205; Bull. soc. chim. (1873) **37**, 316; Dingl. pol. J. **211**, 75. — (3) Ann. chim. phys. [5] **3**, 433.

Erhärtung des gebrannten Gyps
 der gebrannte Gyps Wasser :
 Temperatur, bei der er gebr
 während der er dieser Temperat
 es, den Gyps einer Temperatu
 12 bis 20 Stunden zu unterwe
 zieht der Gyps, mit Wasser an
 aber um so weniger, je länger
 gesetzt war. Erst bei Kirschr
 Eigenschaft, Wasser zu binden,
 findet eine chemische Verände
 säure noch nicht statt. Land
 Abbindens von Gyps in folgen
 Wasser wird ein Theil des G
 anderer Theil löst sich auf un
 eine übersättigte Salzlösung,
 Wasser ein Krystall sich gebi
 erlangt das Product, wenn es
 $2\text{H}_2\text{O}$ (mit etwa 20 Proc. Was
 brannter Gyps enthält noch 8
 bei Benutzung von nur 12 Pt
 Gypses einen Brei erhalten, de
 Masse wird. In der Praxis a
 schnell, man verwendet gewöh
 auf 100 Th. Gyps, meistens at
 die Wassermenge genommen
 weniger fest wird die erstarrte
 härtenden und schließlich d
 bekommen, wendet man an St
 Leim, Dextrin, Glycerin u. s. w
 so, daß man zuerst viel Wasse
 der erstarrenden Masse Kochs
 Wasser entzogen wird, so daß
 wünschten Eigenschaften, langsa
 grofse Härte verbinden mit ein
 Gypse oder englischen Cemente.

man gebrannten Gyps einige Minuten in eine 12 bis 20procentige Alaunlösung legt, dann noch einmal bei Dunkelrothgluth brennt. Gewöhnlich nimmt man an, daß hierbei Doppelsalze des Calciumsulfats mit Alkalisulfaten entstehen. Diese Ansicht fand Landrin durch Analysen nicht bestätigt, denen Er eine Reihe solcher Gypse unterwarf.

	Französischer Cement	Englischer Cement		Stuck
		1.	2.	
Calciumsulfat	96.75	98.19	98.02	98.55
Calciumcarbonat	1.05	0.41	0.37	0.86
Kieselsäure	0.72	—	0.42	0.51
Wasser	1.48	1.45	1.19	1.08.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Bestandtheile des Alauns nicht in den Gyps eintreten (1). Da der natürlich vorkommende derbe Gyps meistens ziemlich reich an Calciumcarbonat ist (eine Sorte aus Paris enthält davon über 4 Proc.), so besteht die Wirkung der Behandlung des Alauns nur darin, daß dieses Calciumcarbonat in Calciumsulfat verwandelt wird. Alaun kann durch einfache Sulfate von Aluminium, Natrium, Kalium, Ammonium u. s. w. nicht ersetzt werden bei dieser Behandlung des Gypses. Wohl aber ist das möglich mit Schwefelsäure. Roher Gyps einige Zeit mit Schwefelsäure von 8 bis 10 Proc. in Berührung gelassen und dann gebrannt lieferte ein Präparat, das dem alaunten Gyps vollständig gleich und durch die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auf organische Beimengungen sogar noch den Vorzug einer schön reinen weißen Farbe erhielt. Salzsäure vermag die Schwefelsäure nicht zu ersetzen in diesem Falle, da es nachher nicht gelingt das hygroskopische Chlorcalcium ganz zu entfernen. Der mit Schwefelsäure behandelte, nachher stark gebrannte Gyps verhält sich wie reines stark erhitztes Calciumsulfat; es löst sich langsamer im Wasser, es nimmt das Wasser nicht unter Erwärmung auf, durch diese Verhältnisse wird die Erstarrung verlangsamt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1120.

beschleunigen durch Erwärmung von warmem Wasser. Wenn Gyps gebrannten Kalk mit Wasser, erhöht die Verdampfung des Wassers, das entstandene Calciumhydroxyd trägt es auch noch zur Erhärtung. 10 Proc. Kalk soll man (1).

Scott (2) spricht über die Eigenschaften von Cementen wird bedauert, dass die Porenpunkte der einzelnen Körneroberfläche kann durch Druck gelöst werden und wieder an denselben Stellen, an denen die Poren waren, eine Vergrößerung des Volumens bewirkt. Ist nicht genug Raum vorhanden, so bewirkt diese Volumvergrößerung, dass Wasser und Kohlensäure in die Poren eindringen und das Stück zertrümmern. Scott erwähnt Versuche, die Er bei Scott'schen Cement (3) über Scott'schen Cement gemacht hat, dass ein in hohem Grade festes Cement diese Eigenschaft am stärksten hervortreten ließ, wenn man es durch Benutzung von Wasser und Gyps erhärtende Masse locker erhält. Diese Eigenschaft ist deutlich ausgesprochene Eigenschaft von Portland-Cement. — Bei der Untersuchung der Kern der Körner nimmt also an den Erhärtungspunkten wenigstens der Fall,

Wasser unlöslich ist. Enthält er aber überschüssigen Kalk, so wird dieser vom Wasser gelöst, immer mehr tritt das Wasser an die Stelle vom Kalk in das Innere der Körner ein, eine immer größere Menge des Materials nimmt Wasser auf und bald wird der freie Raum zu klein, um die Volumvergrößerung aufzunehmen: der Cement treibt. In dieser Weise sucht Wolters die treibende Wirkung des Kalkes zu erklären. — Beim Erhärten des mit Wasser angemachten Cementes verdunstet Wasser, dadurch ist eine Volumabnahme bedingt. Dieser wirkt die obige Volumvermehrung entgegen. Diese beiden Processe müssen so verlaufen, daß sie gleichzeitig auftreten, in ihren Wirkungen sich aufheben. Tritt das Trocknen zu rasch, die Volumvermehrung zu spät auf, so wird auch dadurch ein Treiben des Cements bewirkt.

L. Erdmenger (1) setzte Seine früher mitgetheilten (2) Untersuchungen über *magnesiahaltigen Portlandcement* fort. Er stellte zunächst fest, daß jeder Portlandcement beim Anmachen mit einer bestimmten Minimalmenge von Wasser die größte Härte erlange. Benutzt man größere oder kleinere Quantitäten von Wasser, so wird der Cement weniger hart. Bei gewöhnlichem Portlandcement beträgt diese Minimalwassermenge etwa so viel, als der Cement chemisch zu binden vermag (etwa 17 Proc.) Die Wassermenge, die der magnesiahaltige Cement beim Anmachen erfordert, ist größer, als die der gewöhnliche Portlandcement nöthig hat. Eine bestimmte Menge von Wasser verlangt eine größere Menge gewöhnlichen Portlandcements zur Erzeugung von einem Mörtel von gewisser Consistenz, als von dem magnesiahaltigen Präparat. Dieses Verhalten des letzten Cementes ist namentlich erklärlich durch die Annahme, daß die Magnesia frei in dem Cemente, nicht etwa als Silicat vorhanden ist. Die freie Magnesia nimmt unter Hydratbildung Wasser auf und vermehrt dabei ihr Volumen. Der magnesiahaltige Mörtel wird aber nie so dicht und deshalb nicht so fest, wie gewöhn-

(1) Dingl. pol. J. 211, 13; 214, 40. — (2) Jahresber. f. 1878, 1038.

licher Portlandcement. Auch erl
des Cementes kann diesen F
Dichte des Cementes im Mörtel
längeres Lagern nimmt indefs
mit freien Basen zu, gelagerte
aber langsamer erhärtenden M
Festigkeit der Portlandcemente
hältniße, in welchem Kalk und
stehen, man sollte daher nur a
nesiafreie Portlandcemente mit
Verhältniß zwischen Kalk und
Magnesiahaltiger Cement verträ
zum Mörtel, als gewöhnlicher
haltiger thoniger Kalkstein erh
brannt wurde, daß nur die
loren hat, mit Wasser angema
Erhitzen so weit getrieben wurd
frei gemachten Kalk beschäftig

C. Bischof (1) hat den s
erwähnten Bericht über die Au
und *Fabrikaten* in Wien fortge
suchte einen *rothen und einen*
von Mögeldorf in Bayern. De
die im gewöhnlichen Ofen nicht
rothe Farbe besitzen und nicht
Lehm reißt und schmilzt leich
rothem und gelbem Lehm ließe
Schlämmen einer Durchschnitte
durch ein Sieb von 1·5 mm Ma
Bischof 12·49 Proc. Schlär
wurde so vorgenommen, daß
Becherglase von 15 cm Höhe

(1) Dingl. pol. J. 221, 105.

(2) Dingl. pol. J. 221, 128.

keit nach drei, später nach zwei Minuten abgegossen wurde, bis das Wasser klar blieb.) Dieser Rückstand bestand aus klaren Quarzkörnern mit sehr wenig anderen Gesteinstrümmern. Durch Schlämmen wurde das vom Wasser Mitgenommene in seinem Bindevermögen verstärkt. — Der rothe Thon gab bei obiger Behandlung 10·88 Proc. Schlämmrückstand, der vorherrschend aus Gesteinstrümmern bestand. Der rothe Thon besaß ein großes Bindevermögen, das durch das Schlämmen noch erhöht wurde. — Beide Thone schmelzen bei der Temperatur des schmelzenden Gufseisens. Bei einer Temperatur, die die dunkle Rothgluth überschreitet, der hellen Rothgluth sich nähert, schmilzt der gelbe Lehm nicht, der rothe aber erschien stark aufgebläht. Durch Sieben des rothen Thones konnten die leichtflüssigen Gesteinstrümmern theilweise entfernt, der Thon dadurch schwerer schmelzbar gemacht werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Proben ergab :

	gelber Lehm	rother Lehm
Kieselsäure	82·04	65·93
Thonerde	9·95	12·52
Magnesia	0·64	2·74
Kalk	0·75	8·36
Eisenoxyd	3·06	4·57
Alkalien	Spur	Spur
Glühverlust	8·67	11·13
	<hr/> 100·11	<hr/> 100·25.

Aus diesen analytischen Daten berechnet Bischof nach der von ihm früher (1) angegebenen Weise folgende Formeln :

für den gelben Lehm
 $1·48 (Al_2O_3, 9·44 SiO_2) + RO$

für den rothen Lehm
 $0·66 Al_2O_3, 8·03 SiO_2) + RO.$

Berechnet man aus diesen Formeln den Feuerfestigkeitsquotienten, so bekommt man in beiden Fällen ächte Brüche, man hat es hier daher mit einer Umkehr der Beziehungen zu thun, welche für feuerfeste Thone maßgebend sind. Beide Thone schmelzen bei einer Temperatur, bei der die Bildung von sauren Silicaten

(1) Jahresber. f. 1871, 1036.

icht eintreten kann, in ihr
 wesentliche Factor gegen di
 hier entscheidend, nicht die
 enthält nun nicht allein eine
 Verhältnisse zu den Flußmit
 tonerde als der rothe Lehm
 schwereschmelzbarkeit des ge

H. Seger (1) theilt mit,
 aus Formen von Backsteinen
 die Festigkeit der Mauer ni
 hörtels bedingt ist. Pavy v
 ie beim Vermauern genau
 inen besonders hergestellt
 Freund macht nur auf d
 Vertiefung, versieht aber di
 ie in die Vertiefung des näc

P. Weiskopf (2) gie
 ir durchscheinende Bisquitm
 ischer, der Thon gut gefault
 ie Masse fettglänzend und l

	Sattes mattes	D
	Bisquit	
Thon	1	
Feldspath	6	
Knochen	—	

H. Seger (3) untersuch
 elben bestanden aus kleine
 cheinlich in Metallformen
 ildeten beim Zusammenlege
 ante. Die Plättchen sind u
 uschelrig dicht und glänzen
 nalyse ergab :

(1) Aus Notizbl. des deutsch. V
 ingl. pol. J. 1881, 156. — (2) Di
 deutsch. Vereins für Fabrikat. v.
 374, 175; Dingl. pol. J. 1882, 25

	blaues Steinchen	braunes Steinchen
Kieselsäure	62·87	60·88
Thonerde	23·17	21·82
Kalk	0·98	1·23
Magnesia	Spur	2·04
Kali	5·18	4·06
Eisenoxyd	0·96	7·72
Manganoxydul	—	8·58
Zinkoxyd	6·61	—
Kobaltoxydul	0·54	—
Phosphorsäure	0·81	Spur
	<hr/> 100·12	<hr/> 100·88.

Die Grundmasse der Plättchen besteht danach aus einem Gemisch von Kaolin, Feldspath und Quarz. Dieses Gemisch ist bei den blauen Steinchen wahrscheinlich mit Smalte, bei den braunen mit eisenhaltigem Manganoxyd gefärbt. Der grofse Zinkgehalt der blauen Steine weist vielleicht auf die Benutzung von Rinman'schem Grün hin, wenn nicht etwa das Zinkoxyd hier als Flußmittel angewandt wurde.

Hagemann und Jörgensen (1) besprechen die *Bedeutung der Fluorverbindungen für die Glasindustrie*. Nach Ihnen geht Kryolith, der dem Satze beigegeben wird, fast ganz unverändert in das Glas ein. Kleine Mengen von Kryolith ertheilen dem Glase milchige, blauweisse Farbe, erhöhen Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Stärke; grössere Mengen von Kryolith machen das Glas opalartig. — Von grosser Wichtigkeit für die Glasindustrie verspricht das in den Kryolith-Sodafabriken gewonnene Fluorcalcium zu werden. Dieses Fluorcalcium hat folgende Zusammensetzung: Fluorcalcium 62·01 Proc., Calciumcarbonat 11·89, Kalk 5·62, Kaliumcarbonat 0·37, Natriumcarbonat 3·94, Magnesia 0·93, Kieselsäure 3·78, Eisenoxyd 5·00, Thonerde 5·00, Wasser 1·45. Namentlich in Bouteillenglashütten wird dieses Fluorcalcium benutzt, man setzt dem Feldspathsatze etwa 9 bis 20 Proc. davon zu, je nachdem man in Hafenöfen oder

(1) Dingl. pol. J. **212**, 221.

nenöfen arbeitet. Eine Pro-
gten Glases enthielt 1.75
älfte des Fluors in das G
t die Leichtschmelzbarkeit
Wisthoff (1) lieferte ein
ickelung der *Fensterglasf*
ische Notizen über den
trie.

L. Chedgey (2) stellt
r u. s. w. her, indem Er
n Boden benutzt. Der B
ugleich als Kern für de
ung der Form geschoben
m sich die Form mit Gla
. Glasse werden in der Fo
rte Welle mit Cement be
Diamanten und Schmirge
. — In gleicher Weise we
le Pumpenkolben dienen
tallformen mit Gyps ein,
bearbeitet ihr Inneres n
irgel befindet.

J. Cailliet (3) suchte
Glascylinder durch Di
en. Glasröhren, die an ein
ner Capillarröhre ausgez
oder einer gefärbten Fl
n wurde die Volumverände
m Capillarrohr beobachtet
innen wurde der Probey
t, wie es oben beschriel

) Verb. d. Vereins z. Bef. d. G
. 211, 476. — (2) Sprechsaal
Nr. 17 in Dingl. pol. J. 212,
212, 255.

die Formveränderung im Flüssigkeitsniveau. Ein Glas von 0.55 mm Wandstärke und 17 mm Durchmesser zerbrach bei einem äußeren Druck von 77 atm, während schon ein innerer Druck von 38 atm zur Zertrümmerung genügte. Ein Reservoir von gewöhnlichem weißem Glase von einer Wandstärke von 1.05 mm, einem Durchmesser von 9.05 mm und einem Inhalte von 6.996 cbcm ließ die Flüssigkeit bei einem Druck von außen um je 6 mm im Capillarrohr steigen bei einer Vermehrung des Druckes um je 20 atm. Bis zu einem Drucke von 460 atm blieb dieses Verhältniß constant. Durch einen inneren Druck von 104 atm wurde dieser Apparat zerstört. Äußeren Druck widersteht also Hohlglas besser, als innerem Druck und die Veränderung des Volumens ist dem Druck direct proportional.

Eugen Peligot (1) untersuchte *krystallisirtes Glas*. In Folge eines Unfalles mußte in der Flaschenglashütte von Chagot in Blanzu (Dep. Saône und Loire) ein Siemens'scher Wannenofen kalt gelegt werden. Das noch flüssige Glas wurde vom Boden der Wanne abgezogen, dabei wurden Drusen von Krystallen freigelegt, welche frei von amorphem Glase waren und die eine Länge von 20 bis 30 mm und die Form des Augits besaßen.

	Krystalle	Amorphes Glas, aus dem die Krystalle sich abschieden	Normales Glas einer Flasche
Kieselsture	62.8	61.8	62.5
Kalk	22.7	21.5	21.8
Magnesia	8.4	5.4	5.6
Eisenoxyd	8.2	3.0	3.0
Thonerde	2.5	2.1	2.1
Natron	0.9	6.2	5.5
	<hr/> 100.0	<hr/> 100.0	<hr/> 100.0.

Peligot ist der Ansicht, daß der Magnesiagehalt des Glases Veranlassung zu der Krystallbildung gab. Der auf der Hütte benutzte Kalkstein enthält 20 Proc. Magnesiumcarbonat.

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 559; Compt. rend. 78, 386; Dingl. pol. J. 212, 329.

Bontemps (1) bemerkt zu der enthaltenen Notiz von Henrivauz, daß man nicht mit der Bestimmtheit, die Beobachtungen von Wiese könnte. Er macht darauf aufmerksam, die Entglasung von verschiedenen Autotypen würde und daß es sehr wünschenswert wäre, eingehender zu untersuchen.

F. Guhrauer (4) spricht Seine Oxyd, welches grünes Glas entfärbt, aus, daß diese Wirkung nur das ist, daß ein Glas durch zu großen Zusatz von Eisenoxyd gefärbt, so kann man diese Eisenoxyde zu Peroxyd (mit Hilfe von Glaubersalz) beseitigen, oder man kann auch durch Desoxydation des Oxyds (von Kohle). Hat ein Glas durch gewöhnliche Färbung erlangt, so was zu gering, die Temperatur des Ofens dann vorherrschend Manganoxydul durch längeres Auslegen des Glases oxydirt, in das färbende Oxyd vermischt. Der Verfasser ist mit Versuchen beschäftigt, um zu finden, welches nicht, wie das Mangan in der Färbung durch zufällige Oxydation ausgesetzt ist.

P. Ebell (5) setzte in F. K. Versuche von M. Müller (6) über *Metalle* fort. Die sehr umfangreiche Färbung des Glases theils durch Oberflächenfärbung, theils durch Färbung in der Masse unter Anwendung von Bleiverbindungen in den bekannten ro-

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 166. — (2) Jahresber. f. 1872, 991. — (3) Dingl. pol. J. 231, 53, 131, 212, 321, 401, 497. — (4)

Farben studirt wurde, näher zu besprechen fehlt es hier an Raum. Es mag genügen, die von Ebell aus Seinen Versuchen abgeleiteten Schlusfolgerungen hier wiederzugeben. Manche Metalle vermögen sich als solche im feurig-flüssigen Glase zu lösen, nämlich edle Metalle, wie Gold und Silber, und leicht reducirbare unedle, wie Kupfer und Blei. — Gold, Silber und Kupfer vermögen metallisch in zwei Molekularzuständen in das Glas einzugehen, in einem das Glas nicht färbenden und einem das Glas auffallend färbenden Zustande. — Der nicht färbende Molekularzustand des Metalles entspricht den höchsten Temperaturlagen und dem *status nascendi*; der färbende Molekularzustand entspricht den niederen Temperaturlagen und dem Zustande des derben Metalles. — Das „Anlaufen“ ist der Uebergang des einen in den anderen Molekularzustand durch Einwirkung von Wärme (Licht). — Technisch geschieht die Färbung der Gläser, welche hier studirt wurde, in zwei Methoden, entweder durch Einführung des Metalles im nichtfärbenden Zustande in das Glas durch Schmelzen bei hoher Temperatur und Anlaufenlassen, oder durch Einführung des Metalles unmittelbar im färbenden Zustande, durch Lasur bei niederer Temperatur. — Durch Schmelzung erzeugte Lösungen der betreffenden Metalle erstarren bei rascher Abkühlung als solche unverändert. — Bei langsamer Abkühlung scheidet sich aus der glasigen Lösung das Metall, je nach den herrschenden Bedingungen in verschiedenen Formen, aber stets in metallischem Zustande ab, als feinvertheilter Niederschlag, als mikroskopische oder für das unbewaffnete Auge erkennbare Krystalle. Hämatinon und Aventurin sind solche auf krystallinischen Ausscheidungen von Kupfer aus dem Glase beruhende technische Producte. — Die Metalle Gold, Silber und Kupfer zeigen im Zusammenhange ihres optischen Verhaltens im derben und im gelösten Zustande die größte Analogie mit Farbstoffen mineralischer und organischer Abstammung, wie Berlinerblau, Indigo, Anilinfarben, Murexyd u. s. w. Viele Farbstoffe zeigen als feste Körper einen entschiedenen Metallglanz. Dieselben Körper erscheinen fein vertheilt oder gelöst in einer reichen, eigenthümlichen und lebhaften Farbe. Die beiden Farben, in

Glasgespinn

e Farbstoffe auftreten
 Ein gleiches Verhält.
 Kupfer zwischen den
 in Glas. Diese Me
 Wege, um so mehr, s
 n Form an Dichte u
 reflectiren, bei weitem
 erklärt auch die auf
 namentlich des Goldes
 Glasbütte^a (1) macht M
 lung der *Glasgespinn*
 großen Verdienste vor
 l die Seiner Frau um
 n Stickereien und a
 Sowohl das gekräusel
 zt die ausgedehnteste
 reichardt (2) theilt n
 en) *gesponnenes Gl*
 ere.

l é (3) erzeugt *Gold*
 polirte Glasscheibe fo
 . aufschmilzt : 500 g
 lie Lösung mit 5 l
 k versetzt. Der ausge
 ird in 50 g Salzsäur
 ung werden sodann
 r Trockne verdampft.
 essenz, 100 g Terpe
 balsam versetzt. Ar
 sser, dampft zu Tro
 eben Aether zu, se
 t sie zu der obigen l

abütte 1878, Nr 44; Din
 - (2) Arch. Pharm. [3] 4,
 l. pol. J. 1878, 74.

verdunsten. Zu dem Gemenge fügt man schliesslich ein inniges Gemisch von 50 g Bleiglätte, 50 g Bleiborat, 100 g Lavendelöl, macht das Ganze durch Schütteln homogen und trägt es auf das Glas auf.

Unter den *Emailarbeiten* (1) unterscheidet man *cloissonné* und *champ-levé* je nach der Art der Darstellung. Bei *émail cloissonné* wird die gewünschte Zeichnung zuerst in Golddrähten hergestellt, die auf die Metallunterlage aufgelöthet werden. Die von den Drähten eingeschlossenen Zellen werden sodann mit den erforderlichen Emailfarben durch wiederholtes Schmelzen gefüllt, schliesslich wird das Ganze geschliffen und polirt. Bei *émail champ-levé* jedoch werden die Zeichnungen mit dem Grabstichel aus dem Metall herausgegraben und diese Vertiefungen dann wie oben angegeben mit Email gefüllt.

Agricaulturchemie, Dünger, Desinfection.

Th. Schlösing begann ausführliche Mittheilungen über Seine agriculturchemischen Untersuchungen zu veröffentlichen, von denen bisher nur kurze Notizen in die Zeitschriften kamen. In einer längeren Abhandlung (2) stellt Er Seine theilweise schon früher (3) mitgetheilten Beobachtungen über den *Ackerboden* zusammen. Er kommt zu folgenden Schlüssen: Salzlösungen und Humussubstanzen wirken auf die Lockerheit des Bodens günstig ein. Salzlösungen, weil sie den fein vertheilten Thon zum Coaguliren bringen, Humussubstanzen, weil sie die Theilchen des Bodens mit einander verkitten. Der Dünger hat daher die Wirkung, leichten Boden fest, dichten Boden locker zu machen. Die Wirkung der Salze und der Humussubstanzen ist es, daß Ackerboden bei heftigem Regen mit einer dichten Decke versehen wird, welche das Auswaschen des Bodens ver-

(1) Dingl. pol. J. 211, 245. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 514. —

(3) Jahresber. f. 1870, 1169.

hindert. Unter den Bodensalzen steht in seiner Wirkung auf den Thon Calciumdicarbonat oben an; es muß dafür gesorgt werden, daß stets Kalk vorhanden ist zur Bildung dieses Salzes. Humussubstanzen sind namentlich Bodenarten zuzuführen, die aus Mangel an Thon keinen festen Zusammenhang besitzen.

E. W. Hilgard (1) theilt die Resultate von *Schlamm-analysen von Böden aus dem Staate Mississippi* mit. Er schließt an die Tabelle, welche die Daten der mechanischen Analyse enthält, Betrachtungen über die physikalischen Eigenschaften der Bodenarten, die einen kurzen Auszug nicht gestatten. — R. H. Loughridge (2) bespricht die *Vertheilung der chemischen Bodenbestandtheile in den verschiedenen, bei der Schlamm-analyse erhaltenen Antheilen des Bodens*. Er beobachtete, daß Eisen-oxyd und Thonerde in allen Schlammproben in nahezu demselben relativen Verhältnisse enthalten sind, so daß es wahrscheinlich ist, daß diese beiden Verbindungen in bestimmter Beziehung zu einander stehen. Kali und Magnesia kommen in allen Schlammproben in nahezu gleicher Menge und in demselben relativen Verhältnisse vor, so daß wahrscheinlich beide mit einander in einer chemischen Verbindung enthalten sind. Mangan kommt nur in dem feinsten Schlamm vor, höchstens Spuren von ihm finden sich in der nächst gröberen Probe. Der Kalk wird in dem Schlammapparat, welchen Hilgard construirte („Churn elutriator“) zum größten Theile in Form von Carbonat vom Schlammwasser gelöst, die feinen Schlammproben enthalten kaum Kalk. In den gröberen Proben findet sich Kalk in Form von krystallinischem Carbonat. — Derselbe (3) studirte den *Einfluß der Concentration und der Dauer der Einwirkung von Salzsäure auf die Menge der einem Boden entzogenen Substanzen*. Er kam zu dem Resultat, daß die größte lösende Kraft (namentlich in Bezug auf den Gehalt des Bodens

(1) Silt Analyses of Mississippi Soils and Subsoils by E. W. Hilgard. Salem 1874, pag. 8. — (2) Ebendas. pag. 12. — (3) Ebendas. pag. 15.

an Kali, Thonerde und Kalk) eine Säure von dem spec. Gew. 1.115 besitzt. Verdünntere (1.10) und concentrirtere (1.160) Säure wirkte merkbar schwächer auf den Boden ein. Er stellte ferner fest, daß ein über fünf Tage hinaus andauerndes Digeriren keinen merklichen Zuwachs an gelösten Substanzen bewirke.

P. Wagner (1) stellte Versuche an über das *Austrocknen des Bodens bei verschiedenen Dichtigkeitsverhältnissen der Ackerkrume*. J. Neßler hatte früher schon über diesen Gegenstand gearbeitet. Seine Beobachtungen wurden durch die von Wagner bestätigt und ergänzt. Wagner faßt die Resultate Seiner Untersuchungen in folgender Weise zusammen. Beim Austrocknen eines capillarisch gebundenes Wasser enthaltenden Bodens findet auf der einen Seite eine Wasserverdunstung von der Bodenoberfläche, oder von einer mehr oder weniger mächtigen, unter der Oberfläche liegenden Schicht, auf der anderen Seite aber eine Zufuhr von Wasser nach der Oberfläche durch die capillare Thätigkeit des Bodens statt. Benennt man die Bodenschicht, von der Wasser direct an die Luft abgegeben wird, „Verdunstungsschicht“, so hängt unter sonst gleichen Verhältnissen die relative Wasserverdunstung ab : 1) von der Mächtigkeit der Verdunstungsschicht, 2) von der höheren oder tieferen Lage der Verdunstungsschicht und 3) von dem mehr oder weniger schnellen Ersatze des verdunsteten Wassers. Je lockerer der Boden ist, je mächtiger danach die Verdunstungsschicht, je höher ferner die Verdunstungsschicht liegt, je mehr sie aber dem Luftwechsel unterworfen ist, je schneller endlich das Wasser von den unteren Bodenschichten in die Verdunstungsschicht geführt wird; um so größer wird unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdunstung sein. Aber die genannten drei Factoren bedingen sich gegenseitig, sie müssen alle gleichzeitig Berücksichtigung finden. Lockert man einen feuchten Boden, so wird derselbe zunächst mehr Wasser verlieren, als ein dichter

(1) Ber. der landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Boden, die Verdunstungsschicht ist worden. Da der lockere Boden abkraft besitzt, als der dichte, so wir mit derselben Geschwindigkeit und Verdunstungsschicht stattgehabten W setzen, als der dichte Boden. Die Verdunstungsschicht allmählich sinkt, wird nahezu trocken werden. Die dunstungsschicht bedingt nun aber ein der Wasserverdunstung, die Luft h Zutritt, als zur Oberfläche. Nach V dunstet unter den angedeuteten Ve fast um $\frac{2}{3}$ weniger Wasser, als d tieferen Schichten eines Bodens feu ihn lockern. Will man aber ein s Bodenoberfläche vermeiden, dann m oder ähnliche Behandlung möglichst thätigkeit der Capillarräume führt c Wasser von unten zu.

Boussingault (1) bespricht in die *Wichtigkeit der vulkanischen Ges des Bodens*. Er deutet an, wie d mählich durch physikalische und che mert werden, dem Boden die wicht stoffe, wie Alkalien, Phosphorsäure, führt werden.

E. Schulze (2) untersuchte i Hochwasser sich so auf Feldern abg mischung mit Erde nicht eintreten k stammten aus der Gegend von Lang

	1871
Kali	0.48
Natron	0.08

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 390. —
Darmstadt 1874.

	1871	1872	
Kalk	14.06	15.65	14.41
Magnesia	1.91	1.92	1.75
Eisenoxyd	3.27	2.54	4.71
Thonerde		1.45	
Phosphorsäure	0.13	0.11	0.08
Schwefelsäure	0.16	0.09	0.11
Kohlensäure	11.17	12.36	11.68
Kieselsäure (löslich)	0.61	0.13	0.23
Organ. Substanz	2.86	2.12	1.39
Hygroskop. Wasser	2.66	1.73	1.68
Gebundenes Wasser	3.43	2.94	2.62
Sand u. Thon	59.23	58.74	61.07.

Es wurde festgestellt, daß der Rhein bei Hochwasser in der Mitte seines Bettes im Liter Wasser 0.124 bis 1.001 g von solchem Schlamm enthält. Wegen seines großen Gehaltes an Calciumcarbonat kann dieser Schlamm zum Mergeln von Ackerboden benutzt werden und wird auch zu diesem Zweck bis in Entfernungen von 6 bis 7 Stunden auf Wagen transportirt.

C. C. Stanford (1) bewies durch Versuche, daß gewöhnliche *Erde keine oxydirende Wirkung auf stickstoffhaltige organische Substanzen* ausübe. Durch frühere Arbeiten hat Stanford dargethan, daß auch Holzkohle, selbst kalkhaltige Holzkohle, nicht im Stande ist, aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen Salpetersäure zu bilden. Diese Versuche führten ihn dazu, auch die Wirkung der Erde in dieser Richtung zu studiren. Trockene Erde (Lehm) wurde mit Fleisch in verschiedenen Verhältnissen gemischt der Luft ausgesetzt. Dabei beobachtete er, daß die Erde nur trocknend auf organische stickstoffhaltige Substanzen wirkt, daß sie die Mischung geruchlos macht, wenn ein großer Ueberschuß von Erde angewandt wird. Mischungen von Erde und stickstoffhaltigen Substanzen verlieren allmählich an Stickstoffgehalt, eine Mischung verlor in fünf Monaten 73 Proc. ihres Stickstoffs. Der Stickstoff entweicht zum größten Theile, wahrscheinlich ganz, in der

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 938; Chem. News 29, 261.

Form von Ammoniak. Erde ist danach um den Stickstoffgehalt von thierische conserviren.

H. P. Armsby (1) stellte Versuch von stickstoffhaltigen organischen Subst stellen, ob organische Substanzen bei i ständen freien Stickstoff aus der Luft in oder ob bei Gegenwart von Sauerstoff i nischen Körpern während ihres Zerfa Armsby arbeitete mit einem Dünger, wichtet an Fleisch zugesetzt war. Er sich, nach Zusatz von Aetzkali, nach nach Zusatz beider Substanzen in einem Stickstoffatmosphäre, die nur Spuren von zersetzen. Er beobachtete, daß in alle Stickstoff eintrat, außer in denen, bei liumhydrat enthielt. Der Verlust an f Ausschuß der Luft, es scheint also d auf einem Oxydationsprocess zu beruh Oxydation zu verlangsamen. Enthielt so nahm sie eine bedeutende Menge von die größte Menge bei Abschluß des atm Salpetersäure oder Ammoniak bildete si von Stickstoff nicht.

M. Fesca (2) untersuchte die V Tuchfabriken stammenden Wollabfällen. Abfälle enthielten 89.751 Proc. Troc 7.042 Proc. Stickstoff, 23.77 Proc. Fett Die Asche enthielt unter anderem 2.4% und 1.163 Proc. Kali. Fesca berech Abfälle als Düngemittel zu 5.88 Mark p gehalt derselben beeinträchtigt die Zers die Abfälle müssen entweder fabrikmä mit Kalk im Composthaufen geschichtet

(1) Sill. Am. J. [3] 8, 337. — (2) Dingl. p

Chevreul (1) setzte Seine Untersuchungen über *Guano* (2) fort.

P. Wagner (3) fand in *phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngern* folgenden Gehalt an diesen Substanzen :

	Phosphorsäure	Stickstoff	Asche
Fischguano	11·6	8·1	41·2
Wallfischguano	11·4	6·5	44·1
Frey Bentos Guano	15·70	6·21	41·02
Fleischdüngemehl	9·72	6·71	39·40
Peruguano	10·7 bis 15·9	8·8 bis 14·8	—
Aufgeschlossener Peruguano	8·7 bis 10·0	8·1 bis 10·3	—
Knochenmehl	18 bis 19	8·4	—
Gedämpftes Knochenmehl .	20·26	8·25	—

Aus directen Versuchen ergab sich, daß das zuweilen dem Superphosphat als stickstoffhaltige Substanz zugesetzte Rhodan ammonium in hohem Grade giftig für die Pflanzen wirkt. Unter dem Namen *europäischer Guano* kommen Gemische von Horn, Blut, Harn, Koth, Calciumphosphat, Wolle, Pflanzeneiweiß u. s. w. mit 5·2 Proc. Stickstoff, 6·2 Proc. lösliche Phosphorsäure und 0·8 Proc. Kali in den Handel zu einem Preise, der fast drei Mal so hoch ist, als der Werth des Düngers. — *Aufser-europäischer Guano* war nichts als Vesuvasche.

Ein *Phosphorit von Rolsberg* bei Rolsdorf (Hessen-Darmstadt) enthielt 28·92 Proc. Phosphorsäure, der von *Oberramstadt* (Hessen-Darmstadt) enthielt 23·2 Proc. Phosphorsäure, 19·6 Proc. Kieselsäure und 8·6 Proc. Thonerde.

Ein aus Australien eingeführter Guano zeigte folgende Zusammensetzung :

Feuchtigkeit	8·66 Proc.
Sand	8·88 „
Calciumphosphat	60·70 „
(Phosphorsäure	27·8 „)
Organische Substanz	18·14 „
Stickstoff	0·84 „
Eisenoxyd	0·11 „
Thonerde	0·17 „

(1) Compt. rend. 79, 273, 493. — (2) Jahresber. f. 1873, 1047. — 3) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Dieser *australische Guano* ist also wie Sombbrero-, Baker-Mejillones-Guano durch Verwittern von Vogelexcrementen gebildet. Er würde leicht zu einem vorzüglichen Superphosphat verarbeitet werden können.

A. Millot (1) kommt durch Versuche, bei denen 1 Mol. reines Tricalciumphosphat mit 2 und mit 1 Mol. Schwefelsäure behandelt wurde und bei denen Er Phosphorite von Logrosau, die einen Gehalt an Calciumcarbonat besitzen, aufschloß, zu folgenden Schlüssen in Bezug auf das *Zurückgehen der Superphosphate in ihrer Löslichkeit*. Eine Bildung von Dicalciumphosphat aus Monocalciumphosphat und Tricalciumphosphat findet nur statt, wenn eine nicht genügende Menge von Schwefelsäure angewendet wurde beim Aufschließen und wenn in Folge davon freie Phosphorsäure in dem Producte fehlt. Calciumcarbonat wird beim Trocknen des Superphosphats kaum angegriffen, es wird nur in Anspruch genommen von der freien Phosphorsäure zur Bildung von Monocalciumphosphat. Eine Spaltung des Monocalciumphosphats durch Erhitzen desselben im trockenen Zustande in Phosphorsäure und Dicalciumphosphat, findet nach Millot bei Gegenwart von freier Phosphorsäure nicht statt. — Das Unlöslichwerden der Phosphorsäure im Superphosphat hält Millot besonders bedingt durch Eisenoxyd, Thonerde und Magnesiumoxyd.

M. Chevrier (2) wendet zu medicinischen Zwecken eine Lösung von *Tricalciumphosphat in kohlens. Wasser* an. Diese Flüssigkeit erhält man am einfachsten durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in Wasser, in welchem frisch gefälltes Tricalciumphosphat suspendirt ist. Die filtrirte Lösung trübt sich beim Stehen an der Luft (schneller beim Erwärmen) in Folge der Abdampfung von Kohlensäure. Die klare Lösung reagirt alkalisch, sie giebt alle Reactionen der Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure. Ein „Glas“ von der Lösung enthält 0.025 g Tricalciumphosphat.

(1) Compt. rend. 78, 1134. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 5, 222.

P. Wagner (1) stellte Düngeversuche mit dem von Leopoldshall bei Stafsfurt in den Handel gebrachten gemahlenden *Kainit* an. Dieses Düngepräparat enthält : 24·97 Proc. Kaliumsulfat, 12·01 Magnesiumsulfat, 14·70 Chlormagnesium, 32·40 Chlornatrium, 1·46 Calciumsulfat, 12·90 Wasser, 1·56 unlösliche Substanzen. Die erwähnten Versuche führten zu folgenden Resultaten. Das in Form von Kainit in den Boden gebrachte Kali vertheilt sich gleichmäßiger und auf weitere Strecken, als die reinen Kalisalze; Kainitdüngung empfiehlt sich daher besonders für tief wurzelnde Pflanzen. Die im Kainit enthaltenen Chlorverbindungen müssen aus dem Boden ausgewaschen werden, sie wirken der Vegetation schädlich. Daher muß Kainit im Herbst, Winter oder im Beginn des Frühljahres aufs Feld gebracht werden; ein gleichzeitiges Auswaschen von Kaliumverbindungen ist nicht zu fürchten. Soll eine bedeutende Kalibereicherung des Bodens erzielt werden, dann sind allerdings die reinen Kalisalze dem Kainit vorzuziehen.

E. Schulze (2) stellte Versuche an, um die *Verwerthung* von *Braunkohlenabfall* und *Braunkohlenasche als Dünger* zu beurtheilen. Der pulverige Abfall von Braunkohle aus Dorheim bei Friedberg kann 126 Proc. Wasser absorbiren, 100 Th. Kohlenpulver nehmen 1·52 Th. gasförmiges, 1·57 Th. in Wasser gelöstes Ammoniak auf, 30 g Braunkohlenstaub absorbiren aus einer Chlorkaliumlösung, welche im Liter 5·050 g Chlorkalium enthielt, 0·167 g Kali, 30 g Braunkohlenstaub nahmen aus einer Lösung von Natriumphosphat, welche im Liter 10·02 g Phosphorsäure enthielt, 1·042 g Phosphorsäure auf. Der Braunkohlenstaub ist danach ein vorzügliches Stallstreumaterial. Er führt dem thierischen Dünger auch nicht unwesentliche Substanzen zu, denn das Braunkohlenpulver enthielt : Wasser 13·57 Proc., organische Substanzen 62·86 Proc., Stickstoff 0·33 Proc., Kali 0·11 Proc., Phosphorsäure 0·16 Proc., Asche 23·59 Proc. Diese

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Asche enthielt : Kali 0.46 Proc.,
 11.40 Proc., Magnesia 2.10 Proc., Ei-
 erde 22.64 Proc., Schwefelsäure 6
 0.66 Proc., Kohlensäure 0.60 Proc.,
 49.58 Proc. Aus der Schwefelsäure be-
 von 10.88 Proc.

Gagnage (1) überreichte de
 eine Abhandlung über die Verwerthl
 die Landwirthschaft. Nähere Ang
 worden.

W. Gintl (2) untersuchte die n
gesammelten Cloakenmassen in den
 schiedenen Zeiten. Der Unterschied
 und Sonntagen, im Sommer und im
 tend. Als Mittelwerthe einer größeren
 Gintl folgende an : Wasser 92.5 P
 Phosphorsäure 0.270 Proc., Kali 0.14
 Asche 1.624 Proc. Danach würde
 sich zu 56.75 Kreuzer (österreichisch
 Sehr störend ist der große Wasser
 Gintl weist nach, daß dieser Was
 Zufluß von Spülwasser u. s. w. be
 normalen Menge und Zusammensetz
 seinen Grund hat. Auch ergiebt s
 von Gintl, daß bei allgemeiner Ein
 Systems ein Dünger erhalten wüß
 größeren Werth besitze, als der obig
 Es ist jedenfalls erforderlich, den
 durch einen billigen Austrocknungs
 ihres Wassers zu entziehen, erst
 dieses Düngers und damit seine a
 möglich werden.

(1) Compt. rend. 33, 898. — (2) Chem
 J. 31, 490.

Aus Versuchen, welche P. Wagner (1) anstellte, um die *günstigste Zeit für die Ernte verschiedener Culturpflanzen* festzustellen, ergab sich, daß *Rothklee* am zweckmässigsten während der Blüthe, daß *Luzerner Klee* am besten bei beginnender Blüthe geschnitten wird. *Rapssamen* ist am reichsten an Oel (absolut, nicht in Procenten), wenn er vollkommen gereift ist. In Osthofen gebauter Raps lieferte folgende Resultate bei der Analyse in lufttrockenem Zustande :

	Gehalt an	1000 Körner	
	Fett	wogen	enthielten Fett
	Proc.	g	g
am 18. Mai	11.90	0.76	0.0904
am 25. „	23.10	1.25	0.2887
am 1. Juni	24.45	1.50	0.3667
am 8. „	27.70	2.12	0.5872
am 15. „	40.90	2.92	1.1942
am 22. „	49.15	3.92	1.9267
am 24. „	49.50	4.02	1.9899
überreif	46.80	4.41	2.0638.

E. Schulze (2) untersuchte die *Asche* von Blättern und von Holz von *gelbsüchtigen Reben* und verglich sie mit der Asche von auf demselben Boden gewachsenen gesunden Pflanzen. Die Gelbsucht der Reben zeigt sich an einer im Laufe des Sommers auftretenden gelben, später braunen Farbe der Blätter, Verkümmern der Trauben, schließliches Eingehen der Reben. Die untersuchten Proben stammten von der Gemarkung Sörgenloch. Es zeigte sich bei den Analysen, daß die Aschen namentlich von einander unterschieden waren in ihrem Gehalt an Kali, Natron, Kalk und Magnesia. Da der Boden, auf dem die Reben gesund blieben, dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie der Boden, auf dem die Reben erkrankten, so kann nur in einer mangelhaften Thätigkeit der Wurzeln der Grund ihrer Erkrankung liegen. Folgendes sind die Zahlen, in denen sich die Aschen von gesunden und kranken Reben unterschieden :

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

	Blätter		Rebholz	
	gesund	krank	gesund	krank
Kali	1·08	0·51	1·11	0·56
Natron	0·09	0·04	0·02	0·01
Kalk	4·59	5·88	1·44	1·78
Magnesia	0·94	1·27	0·87	0·46.

Arn. Hiller (1) stellte Versuche an, um den *Antheil der Bakterien am Fäulnißprocesse* zu ermitteln. Er arbeitete zunächst mit Harn und stellte fest, daß in gewöhnlichem, nicht faulendem Harn Bakterien sich zu entwickeln vermögen, ohne die Zersetzung des Harns zu bewirken. Der Grad der Vegetation von Bakterien ist allein abhängig von dem Vorrathe an assimilirbarem Nährmateriale, welches in frischem Harn gewöhnlich nur in kleinen Mengen vorhanden ist, für umfangreiche Grade der Entwicklung von Bakterien künstlich zugeführt werden, oder durch den faulenden Harn in seinen Zersetzungsproducten geliefert werden muß. Natriumphosphat für sich oder in Gemeinschaft mit Ammoniumcarbonat, Nachbarschaft von faulendem Harn, Ammoniumtartrat und Kaliumphosphat sind im Stande, reichliche Bakterienbildung zu unterstützen, ohne Veränderung des Harns. Fäulniß ist demnach kein Resultat des physiologischen Stoffwechsels in den Bakterien; Bakterien bedürfen als Nährsubstanzen einfache gasförmige oder salzartige Verbindungen; complexe organische Körper dienen den Bakterien nicht unmittelbar als Nahrung. Die Fäulniß von Harn wird dagegen durch eine Anzahl von organischen Substanzen, wie Käse, Eiweiß, Harnsedimente u. s. w. hervorgerufen, welche frei von Bakterien, aber selbst schon in Zersetzung begriffen sind. — Aehnliche Beobachtungen machte Hiller auch an Eiern, die wegen der Fäulnißfähigkeit ihres Inhaltes, so wie wegen des vollkommen freien Gaswechsels mit der atmosphärischen Luft durch die Schale, die doch das Eintreten von molekularen Stoffen verhindert, für solche Fäulnißversuche besonders geeignet erscheinen. Hiller ist der An-

(1) Med. Centralbl. 1874, 888 in Chem. Centr. 1874, 745.

sicht, daß die jetzt fast allgemein gültige vitale Anschauung über die Beziehung von Bakterien zur Fäulnis noch nicht über jeden Zweifel erhaben ist und glaubt, daß die Liebig'sche Auffassung dieser Vorgänge der Wahrheit mehr entspricht.

J. Lefort (1) bestätigte die früher von Collas gemachte Beobachtung, daß Calciumphosphat die Fäulnis thierischer Substanzen begünstigt. Er fand, daß in ähnlicher Weise, wenn auch schwächer, Magnesiumphosphat wirke, daß aber die Phosphate der Alkalimetalle ohne diese Wirkung sind. Lefort glaubt, daß die Fäulnisorganismen die Phosphate als Nahrung benutzen und dadurch in ihrer Entwicklung gefördert werden. Da die Asche des Fischfleisches viel reicher an Erdphosphaten ist, als die Asche des Fleisches von Säugethieren, so erklärt sich die Leichtigkeit, mit der Fischfleisch in Fäulnis übergeht, ungezwungen. — Phosphorwasserstoff hat Lefort nie bei Fäulnis beobachten können. Er glaubt, daß in gewissen Stadien der Zersetzung sich Schwefelphosphor bilden könnte, eine Verbindung, die bei Zutritt der Luft wieder zersetzt wird. Ein Gehalt an Schwefelphosphor könnte faulendes Fleisch giftig machen.

H. Lethby (2) behandelte in einem ausführlich veröffentlichten Vortrage die *Wirksamkeit der verschiedenen Desinfectionsmittel*.

Dumas (3) studirte die *Wirkung* der verschiedenen Antheile *des Theeröles auf Insecten*, unter besonderer Rücksicht auf die *Phylloxera vastatrix*. Er fand, daß nur die flüchtigeren Kohlenwasserstoffe des Theeröles Insecten beseitigen, namentlich die Antheile, welche unter 180° C. sieden.

L. Dusart (4) macht auf die *fäulniswidrige Wirkung des schweren Steinkohlentheeröles* aufmerksam. Namentlich zur Desinfection von Aborten ist dieses Oel sehr geeignet, da es selbst geruchlos ist und einen niederen Preis besitzt. Auch zur

(1) Med. Centralbl. 1874, 520; Chem. Centr. 1874, 501; Monit. scientif. [3] 4, 464. — (2) Am. Chemist 4, 881. — (3) Compt. rend. 79, 985; Chem. News 30, 262. — (4) Compt. rend. 79, 229.

Entfernung von Insecten u. s. w. auf Pflanzen will Dusart dieses Mittel angewendet sehen.

H. Schnitzler (1) fabricirt reine *Carbolsäure*, indem Er schwarzes, sogenanntes Carbolnatron in einer Kupferblase so lange erhitzt, bis das Destillat milchig getrübt erscheint. Im Dampfraum war bei dieser Erhitzung eine Temperatur von etwa 170°. Der im Kessel zurückbleibende, beim Erkalten erstarrende Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Stehenlassen geklärt und die klare Flüssigkeit nachher mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Destillation des durch Schwefelsäure Abgeschiedenen bekommt man eine Carbolsäure, die leicht krystallisirt und einen angenehmen Honiggeruch besitzt. Versuche, das Natronsalz durch das Kalksalz zu ersetzen, gaben ungünstige Resultate.

In Bezug auf die von J. Personne (2) bei Gelegenheit Seiner Arbeit über die Verbindungen von Chloral mit Eiweiß gemachte Andeutung über die Verwendbarkeit von *Chloral zur Desinfection* beanspruchen Dujardin-Baumetz und Hirne (3) die Priorität.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

S. P. Sharples (4) bespricht die *Conservirung von Nahrungsmitteln*. Er erwähnt den Wortlaut des im Jahre 1810 dem Peter Durand in England verliehenen Patentes, nachdem Nahrungsmittel durch Erhitzen in dicht geschlossenen Gefäßen conservirt werden sollen und deutet an, wie sich diese Methode im Laufe der Zeit verbesserte.

Ch. Tellier (5) macht jetzt nähere Mittheilungen über Seine *Eismaschine* (6) und deren Verwendbarkeit zum Conserviren

(1) Dingl. pol. J. 214, 86. — (2) Compt. rend. 78, 129; dieser Bericht S. 892. — (3) Compt. rend. 78, 501. — (4) J. of App. Chem., August 1873; Dingl. pol. J. 211, 142. — (5) Ann. chim. phys. [5] 3, 502. — (6) Jahresber. f. 1872, 971.

von *Fleisch*. Zur Erzeugung der niederen Temperaturen benutzt Tellier Methyläther. Dieser wird fabrikmässig gewonnen durch Erwärmen eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und möglichst entwässertem absolutem Holzgeist. Der Schwefelsäure setzt man so viel Holzgeist zu, daß das Gemisch ein spec. Gewicht von 34° B. besitzt. Es wird sodann auf 125 bis 128° C. erwärmt, bis es das spec. Gew. 45° B. erlangt hat. Man kann dann durch Zusatz von Methylalkohol wieder das spec. Gewicht auf 34° B. erniedrigen und aufs Neue erwärmen. Der Dampf von Methyläther wird durch abgekühlte Röhren, durch eine Lösung von Pottasche, schliesslich durch Chlorcalcium geleitet und so von Alkohol, Kohlensäure, schwefliger Säure und Wasser befreit. Der reine Dampf endlich wird durch eine Pumpe verdichtet in eisernen Gefäßen, die auf 30 atm Druck geprüft werden. Tellier vervollständigte die Beobachtungen von Regnault über die physikalischen Eigenschaften des Methyläthers. Ein nicht absolut wasserfreies Product der Fabrikation besaß den Siedepunkt — 28° C. Der Druck des Dampfes beträgt bei 41° 7.6 atm, bei 44° 8.2 atm, bei 47° 8.75 atm, bei 63° 14.5 atm, bei 72° 17.5 atm. — Aus einem eisernen Reservoir läßt nun Tellier zur Erzeugung von niederen Temperaturen den Aether ausfließen in das Gefäß, dessen Umgebung abgekühlt werden soll. Der Aether verdampft, entzieht dazu den abzukühlenden Gegenständen Wärme. Der Dampf wird durch eine Compressionspumpe und Wasserkühlung wieder verdichtet, tritt aufs Neue in den Abkühlungsraum und wiederholt diesen Kreislauf beliebig oft. In den direct mit einander verbundenen Theilen der Maschine, dem Raume, in welchem der Aether verdampft und dem, in welchem der Dampf verdichtet wird, herrscht natürlich ein sehr verschieden starker Druck. Es ist, um das zu ermöglichen, ein Zwischenapparat eingeschoben, der portionenweise den verdichteten Aether in den Abkühlungsraum treten läßt. In der Originalabhandlung sind Zeichnungen benutzt, um die Anwendung der Eismaschine zur Erzeugung von Eisplatten, zur Abkühlung von Flüssigkeiten und zur Abkühlung von Luft zu verdeutlichen. — Eine Commission der „Académie des sciences“

stellte Versuche an um die Brauchbarkeit dieser Maschine zur Conservirung von Fleisch zu prüfen. Dem Berichte von Bouley (1) seien folgende Notizen entnommen. Tellier hatte Seine Maschine so disponirt, daß durch dieselbe ein trockener Luftstrom von etwa 0° C. erzeugt wurde. Durch die Verdampfung von Methyläther kühlte Er direct eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium ab, die sich in einem Gefäße mit vielen parallelen Wänden befand. Abwechselnd waren die von den Wänden eingeschlossenen Kästen mit der abgekühlten Lösung gefüllt, die dazwischen liegenden Kästen waren leer und für den Luftstrom bestimmt. Die Luft wurde bei der Bewegung an den auf -8 bis -10° C. abgekühlten Blechwänden auf etwa 0° abgekühlt. Der Wasserdampf schlug sich dabei auf den Gefäßwänden als Reif nieder, konnte auch noch vollständig beseitigt werden durch Chlorcalcium. Die abgekühlte Luft trat in den Raum, in welchem das Fleisch aufgespeichert lag, kehrte von hier zur Eismaschine zurück, trat wieder abgekühlt ein und blieb in dieser Bewegung. Die Temperatur der Luft schwankte zwischen $+3$ und -2° C., einmal stieg sie sogar auf $+8^{\circ}$ ohne eine Störung der Versuche zu bewirken. Es zeigte sich nun, daß der so erzeugte Strom von kalter trockener Luft vorzüglich geeignet war zur Conservirung von Fleisch. Das Fleisch verliert in dem Apparate einen Theil seines Wassergehaltes. In den ersten dreißig Tagen nahm das Gewicht des Fleisches um 10 Proc., in den zweiten dreißig Tagen um weitere 5 Proc. ab, nachher war die Gewichtsabnahme nur noch sehr unbedeutend. Durch das Austrocknen verändert sich die Farbe des Fleisches oberflächlich, es wird etwas dunkler; aber die Entfernung einer ganz dünnen Fleischschicht genügt, um den Rest in der Farbe des frischen Fleisches erscheinen zu lassen. Der Geschmack des Fleisches und des Fettes wird in keiner Weise durch diese Behandlung alterirt. Das Fleisch wird zarter, erlangt nach längerem Aufenthalt in dem kalten Raume sogar eine etwas fettige Con-

(1) Ann. chim. phys. [5] 3, 515.

sistenz. Es ist zur Abkühlung grösserer Fleischmassen, z. B. eines Ochsenviertels, welches eine 18 cm dicke Fleischschicht auf den Knochen besaß, eine längere Zeit nothwendig. 3 Tage erforderte die Abkühlung dieses Stückes von 36° auf 0°. Indessen war während dieser drei Tage doch absolut keine Veränderung an dem Fleische zu beobachten. Hat das Fleisch längere Zeit in dem abgekühlten Raume gelegen, so kann es nachher an die Luft gebracht werden ohne zu faulen. Fleisch, welches vom 3. Januar bis zum 4. April in der Kälte gewesen war, hielt sich nachher an der Luft hängend bis zum Juli, ohne eine andere Veränderung zu erleiden als weiteren Wasserverlust. Bei den Versuchen war der Apparat ohne Unterbrechung vom 29. November 1873 bis zum 7. Juli 1874 in Thätigkeit, fast 9 Monate hindurch wurde die Temperatur nahezu constant auf 0° erhalten und das eingeschlossene Fleisch (Metzgerfleisch, Geflügel, Wildpret und Muscheln) gut conservirt.

J. Nefler (1) spricht über das *Räuchern der Fleischwaaren*. Es ist nothwendig, den Rauch nicht zu heiß anzuwenden und dafür zu sorgen, daß die Fleischwaaren nicht zeitweilig von aus Wasserdämpfen verdichteten Tropfen feucht werden. Durch Umhüllung der gesalzener Fleischmassen mit Sägespänen vor dem Räuchern schützt man dieselben vor der Entstehung einer zu dicken, durch den Rauch unbrauchbar gewordenen Schicht. Das Hauptziel beim Räuchern ist das langsame Austrocknen des Fleisches. Geräuchertes Fleisch muß daher auch trocken aufbewahrt werden. In luftigen Zimmern von möglichst gleichmäßiger Temperatur geschieht die Aufbewahrung am zweckmäßigsten. Nefler giebt die Einrichtung einer einfachen Rauchkammer an, die zum Räuchern und Aufbewahren von Fleischwaaren sich bewährt hat.

Thomas Robertson Ogilvie (2) führte eine sehr umfangreiche Arbeit aus, um die Zusammensetzung des von New-Seeland nach England eingeführten *conservirten Fleisches*

(1) Dingl. pol. J. 212, 247. — (2) Chem. News 39, 180, 255; 40, 50.

mit der von frischem englischem Fleisch zu vergleichen. Auch die Zusammensetzung der Gallerte, mit der das conservirte Fleisch umhüllt war, wurde mit der von Liebig's Fleisch-extract verglichen. Auf die Einzelheiten der mitgetheilten Tabellen ist um so weniger hier der Ort einzugehen, als S. W. Moore (1) in mehreren Abhandlungen zeigt, daß Ogilvie's Arbeit nicht ohne Fehler ist.

Ad. Ott (2) macht Mittheilungen über das *Fleischextract* auf der Wiener Ausstellung 1873. Oben an unter allen Producenten dieses Präparates steht die „Liebig Extract of meat Company“ in Fray Bentos. Während 1867 von dieser Firma 145746 kg Extract aus 40000 Stück Vieh hergestellt wurden, fabricirte dieselbe 1872 aus 150000 Stück Vieh 456236 kg Extract. Außerdem bringt diese Fabrik 15 bis 20 Schiffsladungen gesalzenen und getrockneten Fleisches, Knochenschrot, Knochenmehl, Fleischmehl in den Handel. — Neben dieser Fabrik ist die von Buschen thal in Montevideo (jetzige Besitzer Lucas Herrera y Obes y Comp.) zu nennen. Diese Fabrik liegt mitten in großen Waldungen, hat also reichlich Brennmaterial zur Verfügung. Es werden dort täglich 200 Rinder auf Extract verarbeitet, welches nur 13·93 Proc. Wasser und 63·65 Proc. in Alkohol lösliches Extract enthält. — Die Meat Extract Company in San Antonio (Texas) liefert ein gutes Extract, dessen Zusammensetzung nach J. Ringl folgende ist: Wasser 16 bis 21 Proc., Asche 18 bis 22 Proc., in Alkohol löslich 56 bis 66 Proc. R. Fresenius fand in demselben: Wasser 19·68 Proc., Asche 21·08, in Alkohol löslich 59·76, in Aether lösliches Fett 0·16, Gesamtstickstoff 7·152, Stickstoff in dem in Alkohol löslichen Theil 6·253, Phosphorsäure der Asche 7·05 Proc., Chlor 1·86. — Aus den englischen Colonien hatten C. M. Bagot von Adelaide (Australien) und Robertson Brothers von Baffle Creek in Queensland Extract geliefert.

(1) Chem. News **39**, 205; **30**, 68. — (2) Dingl. pol. J. **311**, 146.

P. Wagner (1) untersuchte eine Reihe von *Fleisch-extracten*, welche in Wien ausgestellt waren und erhielt folgende Resultate :

	Amerikanisches Extract			Australisches Extract	
	Frey Bentos (Liebig)	Monte- video (Buschen- thal)	S. Antonio	Baffle- Creek, Queens- land	Adelaide
Wasser bei 110° ent- weichend	20·9 Proc.	18·0	18·9	19·8	20·0
Asche	21·50 „	17·42	18·00	21·86	11·81
Organische Substanz .	57·60 „	64·58	63·10	59·84	66·19
Gesammttrockensubstanz	79·10 „	82·0	81·1	80·7	78·0
Von der Trockensubstanz in 80 procent. Alkohol löslich	58·41 „	59·07	60·19	58·19	84·60
Von der Trockensubstanz in 80 procent. Alkohol unlöslich	20·69 „	22·93	20·91	22·51	43·40
In kaltem Wasser schwer löslich	—	—	—	—	8·04

Von allen Extracten war das von Adelaide am festesten, es löste sich aber in Wasser nicht ganz, gab eine trübe Lösung. Nach Wagner's Ansicht sind die Extracte von Frey-Bentos und von Queensland die besten, darauf folgen die von Montevideo und San Antonio, welche beide unter sich gleichwerthig, etwas geringer als die in erster Linie, aber vorzüglicher als das Extract von Adelaide sind.

S. Darby (2) weist auf die große Bedeutung von *Leube-Rosenthal's Fleischextract* (3) hin. In demselben sind sämtliche Bestandtheile des Fleisches enthalten, das Präparat hat denselben Nährwerth wie das Fleisch, ist deshalb dem gewöhnlichen Fleischextract vorzuziehen.

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Pharm. J. Trans.

[3] 5, 181. — (3) Jahresber. f. 1873, 1054.

A d. Ott (1) berichtet über die Ausstellung von *condensirter Milch* in Wien im Jahre 1873. Martin de Lignac hat 1847 die Milchcondensation erfunden, Sein Verfahren wurde in den von Moore gegründeten Fabriken in Staffordshire und Middlesex benutzt. Gail Borden gebührt das Verdienst die Anwendung des Vacuums eingeführt zu haben bei der Condensirung der Milch. Am ausgedehntesten wird das Product erzeugt von der Anglo-Swiss Condensed Milk Company, welche in Cham, in Gossau, in Freiburg und in Chippenham (England) Fabriken betreibt. In Cham allein wird aus der Milch von 1500 bis 2000 Kühen täglich die Anzahl von 10000 Büchsen (à 1 Pfd.) gefüllt. — Die Gesellschaft Alpina hat in Luxburg 1870 eine Fabrik gegründet, deren Product E. Kopp untersuchte. Das spec. Gewicht der condensirten Milch war 1.275 bis 1.271. Beim Erwärmen bei Luftzutritt färbte sich die gelblich weisse Masse braun, ein Zeichen, daß das Vacuum bei der Fabrikation richtig benutzt wurde. Mit Wasser gemischt lieferte die condensirte Milch eine vorzügliche, etwas süsse Milch, welche Rahm abschied, nach einiger Zeit sauer wurde u. s. w. Das Präparat enthielt : Wasser 29.09 Proc., Butter 15.01, Eiweisskörper 12.46, Milchzucker 15.12, Rohrzucker 26.30, Salze 1.94. — In England wird condensirte Milch in der Fabrik der Aylesbury Company in London geliefert und zwar in der Menge von 12000 bis 15000 Büchsen (à 1 Pfd.) pro Tag. — Die deutsch-schweizerische Milchextractfabrik in Kempten und Vevey, 1868 gegründet, condensirte 1872 200000 l Milch. — In Innsbruck wendet J. Gfall eine eigenthümliche Methode der Condensation an. Die auf 65 bis 70° C. erwärmte Milch wird wiederholt aus einem Kessel herausgepumpt, um durch eine mit feinen Oeffnungen versehene Brause wieder durch die Luft in den Kessel zurückzukehren. — In Nord-Amerika verdampft man Milch ohne Zusatz von Zucker. Das Product ist nicht lange haltbar, nach etwa 8 bis 10 Tagen wird sie unbrauchbar.

(1) Dingl. pol. J. 211, 150.

Dieses billigere Präparat wird aber viel angewandt, Familien versehen sich für je eine Woche mit dem nöthigen Quantum desselben.

P. Wagner (1) analysirte eine Reihe von Proben von *condensirter Milch* mit folgendem Resultat :

	Wasser	Trockensub- stanz bei 115° C.	Asche	Organische Bestandtheile	Eiweiss	Fett	Zucker
Anglo Swiss condensed Milk Co. Cham (Canton Zug)	Proc. 27.80	Proc. 72.20	Proc. 2.25	Proc. 69.95	Proc. 8.00	Proc. 9.26	Proc. 52.69
Fabrique Allemande - Suisse d'extrait de lait à Vevey (Suisse) à Kempten (Bavière)	23.40	76.60	2.03	74.57	10.00	13.83	50.74
Swiss condensed Milk Co. Lux- burg (Canton Thurgau)	24.70	75.30	2.17	73.13	8.81	12.45	51.87
The English condensed Milk Co. London	28.80	71.20	2.19	69.01	9.00	10.00	50.01

Wagner macht darauf aufmerksam, daß in condensirter Milch die kleinen Milchkügelchen unverändert geblieben sind, daß aber die großen Milchkügelchen sich häufig zu Massen vereinigt haben, die etwa noch einmal so groß sind, als die normalen großen Milchkügelchen. Die Folge davon ist, daß die mit Wasser verdünnte condensirte Milch sehr rasch eine Rahmschicht aufwirft.

F. A. K e h r e r (2) empfiehlt als *erste Kindernahrung* nächst der Frauenmilch am meisten das Nestlé'sche (3) Kindermehl. Derselbe hebt hervor, daß das Casein der Frauenmilch chemisch verschieden ist von dem Casein der Kuhmilch und daß ferner die Stuten- und Eselinnenmilch sich in Bezug auf Coagulirbarkeit

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874. — (2) Samml. klin. Vorträge von R. Volkmann 1874, Nr. 70, S. 509 bis 532. — (3) Ueber die Ernährung der Kinder von H. Nestlé; Vevey 1869. Nestlé führt durch überhitzten Wasserdampf bei 100 atm die Weizenstärke in Dextrin und Zucker über, setzt Nährsalze und Milch zu und bereitet so ein feines gelbliches Pulver von süßlichem Geschmack.

durch Reagentien fast in allen Beziehungen wie Frauenmilch verhalten, die Ziegen- und Schafmilch aber wie Kuhmilch.

A. Schischkoff (1) berichtet über einige Versuche in Betreff der *Emulsion von Butter*. Durch längeres Schütteln von Butter mit erwärmter Milch erhielt Er eine Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften vollständig guter frischer Milch glich. Diese Milch setzte beim Stehen eine Rahmschicht ab, welche wieder Butter lieferte u. s. w. Die Butterkügelchen behalten in der frischen Milch ihre flüssige Form längere Zeit, auch bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur. Das Schlagen der Milch, andauernd niedrige Temperatur und das Sauerwerden derselben bewirken die Erstarrung des Fettes.

Im Monit. scientif. (2) wird ein Aufsatz kurz mitgetheilt, der im Scientific American erschienen ist und die *Amerikanische Butterfabrikation* behandelt. Es wird in dieser Abhandlung besprochen, wie man künstlich Butter aus Fett herstellt. Es wird erwähnt, daß H. W. Bradley am 3. Januar 1871 das erste Patent in diesem Gebiete der Technik sich erwarb, daß ihm am 21. November 1871 La Perouse folgte, daß sodann A. Paraf 1873 eine Methode sich patentiren ließ, welche der von Mège (3) sehr ähnlich ist. Es ist nicht nothwendig näher auf die Schilderung einzugehen, da alle Verfahrungsweisen unvollkommener sind als die schon früher beschriebene von Mège-Mourièz. — Sodann wird angegeben, in welcher Weise die Magermilch auf Butter verarbeitet wird. Man benutzt Centrifugalapparate, bei deren Betrieb die Butterkügelchen von porösen als Filter benutzten Steinen zurückgehalten werden, während die Molken austreten. — Gereinigt wird selbst ranzig gewordene Butter durch Waschen und Schlagen mit frischer Milch so wie mit der Lösung von verschiedenen Chemikalien bei bestimmter Temperatur. — Endlich zum *Färben der Butter* wird Orlean, Curcuma, Safran in Anwendung gebracht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 486 (Corresp.). — (2) Monit. scientif. [3] 4, 786. — (3) Jahresber. f. 1872, 1018.

Z. B. nahmen Bogard, Cramer und Levis ein Patent auf folgende Mischung: 150 g Orlean, 180 g Curcuma, 30 g Safran, Specköl (*huile de lard*) 500 g und 5 Pfund Butter. Dieses Gemisch reicht aus, um 5000 Pfund Butter zu färben.

J. Campbell Brown (1) untersuchte ein unter dem Namen *Butterine* von New-York nach England eingeführtes Präparat. Dasselbe enthält 11·25 bis 8·5 Proc. Wasser, 1·03 bis 5·5 Proc. Salz, 0·57 bis 0·6 Proc. Käse, 87·15 bis 85·4 Proc. Fett. Diese Mischung ist durch einen organischen, bei 212° F. flüchtigen gelben Körper gefärbt. Das Gemisch enthält Olein, Palmitin, Spuren von Stearin und nur 5 oder 6 Proc. Butterfett. Die gesättigte ätherische Lösung dieses Präparates läßt erst Fettabscheidung eintreten, wenn mehr als die Hälfte des Aethers verdampft ist. Die erste Krystallisation, die dann anschiesst, schmilzt bei 108° F., die zweite bei 88° F. Unter dem Mikroskop, namentlich im polarisirten Lichte, erkennt man, wie das Ganze aus einem Gewirr von Krystallen besteht.

F. Bondel (2) bespricht die Fabrikation von *Kunstbutter* nach einem von Mège-Mourièz (3) erstatteten Berichte.

S. P. Sharples (4) schildert eine von Wilson erfundene, von B. F. Shaw verbesserte Methode, um aus den bei dem Rohtalgschmelzen zurückbleibenden Grieben das Fett zu gewinnen. Das Gemisch von geschmolzenem Talg, Grieben und wässriger Brühe wird mit Kalksuperphosphat versetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Fett scheidet sich dann in einer oberen Schicht ab, die darunter stehende Brühe giebt beim Verdampfen zur Trockne einen vorzüglichen stickstoffhaltigen Dünger. Directe Versuche, bei denen Sharples möglichst durch Pressen etc. entfettete Grieben mit Superphosphat, etwas Schwefelsäure und Wasser zum Kochen brachte, zeigten ihm, daß man noch 22 Proc. Fett aus diesen Abfällen gewinnen und

(1) Chem. News **39**, 228. — (2) Am. Chemist **4**, 370; Chem. Centr. 1874, 555. — (3) Jahresber. f. 1872, 1013. — (4) Am. Chemist **4**, 402.

dabei einen Dünger erzeugen kann, der 8.45 bis 13.25 Proc. lösliche Phosphorsäure und 3.17 bis 6.70 Proc. Stickstoff enthält.

K. Birnbaum (1) fand Gelegenheit einige nach verschiedenen Methoden aus Talg hergestellte *Rohfettsäuren* auf ihren *Gehalt an Neutralfett* zu prüfen. Er kam zu dem Resultate, daß es nach der älteren Methode der Fettzersetzung durch einfaches Erhitzen des Fettes mit Wasserdampf im Autoclaven nicht möglich war, das Fett vollständig zu zersetzen. Nachdem das Fett zwei Mal 7 Stunden lang mit Wasser einem Druck von 14 atm ausgesetzt war, enthielten die Fettsäuren doch noch 13.08 Proc. Neutralfett. Die Zersetzung der Fette bei dieser Methode ist auch keine gleichmäßige, in den ersten 7 Stunden der obigen Behandlung waren etwa 86 Proc. Fett zersetzt, in den zweiten 7 Stunden nur noch wenig über 1 Proc. — Ein nach der Methode von Bock (2) hergestelltes Fettsäuregemisch erwies sich als vollständig frei von Neutralfett.

E. Schering (3) bespricht die *Darstellung und Eigenschaften des Glycerins*. Ist das Rohglycerin kalkhaltig, so behandelt man es zunächst mit Kohlensäure. Durch überhitzte Wasserdämpfe treibt man die Buttersäure aus und bringt das Glycerin sodann auf Thierkohle zur Entfärbung. Diese verlangt häufig zwei bis drei Wochen; nachher wird die Flüssigkeit im Vacuum concentrirt. Ist das Rohglycerin schwefelsäurehaltig, so muß es mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gekocht werden. Nur so kann man die Glycerinschwefelsäure zersetzen. Durch Entfärben und Concentriren der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung bekommt man wie oben aus dem kalkhaltigen Rohglycerin das sogenannte Glycerin depuratum album. Dasselbe ist noch nicht rein, es enthält in der Regel noch Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Fettsäuren u. s. w. Zu medicinischen Zwecken wird dieses Glycerin noch einmal destillirt, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Von der größten Wichtigkeit ist dabei

(1) Dingl. pol. J. 214, 56. — (2) Jahresber. f. 1872, 1013; f. 1873, 1060. — (3) Industrieblätter 1874, 237 in Dingl. pol. J. 213, 538.

die Temperatur des Dampfes. Ist dieselbe zu niedrig, so geht die Destillation zu langsam, treibt man die Temperatur zu hoch, so wird das Glycerin gefärbt, es werden dann auch leicht Verunreinigungen mitgerissen. Schering bespricht schließlich die von der deutschen Pharmacopöe vorgeschriebenen Prüfungsmethoden. Daß Glycerin mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abgedampft sich nicht bräunen soll, ist nur zu verlangen, wenn man feststellt, wie weit das Abdampfen vorgenommen werden soll. Verjagt man durch das Abdampfen alles Wasser, so wird natürlich Verkohlung eintreten. Ein Glycerin, welches eine ammoniakalische Silberlösung nicht zersetzte unter Abscheidung eines Silberspiegels, hat Schering noch nicht erhalten können. Die Vorschrift, daß Glycerin beim Erwärmen mit Kalilauge und Kupferlösung keine Reduction bewirken soll, hält Schering für berechtigt. Fehling'sche Lösung ist hier zu vermeiden, da deren Weinsäuregehalt stört. Die Grenzen 1.23 bis 1.25 für das spec. Gewicht des Glycerins sind nach Schering zu weit. Eine solche Differenz im spec. Gewicht wird durch eine Differenz im Glyceringehalt von 7 Proc., einen Preisunterschied von 3 bis 4 Thalern pro 50 kg bedingt. Glycerin von 1.25 spec. Gewicht hält Er für zu concentrirt, dasselbe wirkt auf Wunden u. s. w. ätzend.

In dem Pharmaceutical Journal (1) wird darauf aufmerksam gemacht, daß die beginnende Fäulniß oder die Behandlung *der Häute* mit Kalk zum Zweck ihrer *Enthaarung in der Gerberei* jetzt vielfach durch eine Befeuchtung mit einer Lösung von *Schwefelnatrium* ersetzt würde. Häufig, namentlich wenn die Enthaarung rasch bewirkt werden soll, wendet man ein Gemisch von 1 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 3 Th. Kalk an. Die mit dieser Paste bedeckten Häute werden mit feuchten Tüchern umhüllt, um das Austrocknen des Ueberzuges zu verhindern. Nach 15 bis 20 Stunden sind die Haare so lose, daß sie leicht entfernt werden können. Vorher müssen aber die

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 912.

Häute sorgfältig mit Wasser gewaschen werden, weil die Paste die Haut der Arbeiter stark angreift.

S. Dana Hayes (1) untersuchte zwei der besten amerikanischen *Leim*sorten und fand :

Wasser (bei 100° flüchtig) .	16·70	16·28
Gelatine	79·85	80·42
Calciumcarbonat	1·42	1·33
Calciumsulfat	0·41	0·34
Magnesiumphosphat	0·35	0·31
Alkalisalze	0·17	0·12
Kieselerde, Eisenoxyd u. s. w.	0·09	0·08
Zinkoxyd	1·01	1 12
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Fr. Kick (2) lieferte einen Bericht über *Mehl, Mehlfabrikate, Maschinen und Apparate der Müllerei und Bäckerei* auf der Wiener Weltausstellung 1873. Da der Bericht vorzugsweise mechanische Einrichtungen bespricht, ist ein näheres Eingehen auf denselben hier nicht geboten.

Nach Ad. Ott (3) wird das im Horsford'schen *Backpulver* gebrauchte *Calciumphosphat* in folgender Weise fabricirt. In den Fabriken, welche Beinschwarz herstellen, wird das gebrannte und zerkleinerte Brennproduct gesiebt. Die feineren Körner werden nicht als Beinschwarz benutzt. Der feine Staub dient zur Fabrikation von Superphosphat, die etwas gröberen Körner aber werden weiß gebrannt, dann mit Schwefelsäure erwärmt. Die Lösung wird vom Gyps abfiltrirt, darauf bis zu einem bestimmten spec. Gewicht eingedampft und dann erkalten gelassen. Calciumphosphat krystallisirt aus, welches mit reinem

(1) Am. Chemist 1874, 5, 127. — (2) Dingl. pol. J. 211, 87 u. 167. — (3) Dingl. pol. J. 212, 438.

Stärkemehl gemischt, getrocknet, endlich gemahlen und gesiebt wird.

P. Wagner und K. Schäfer (1) suchten zu bestimmen, bei welcher Art der Zubereitung von *Kartoffeln* der größte Verlust an Nährsalzen dieses Nahrungsmittels zu beobachten sei. Sie kochten geschälte und ungeschälte Kartoffeln in so viel Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden lang, daß sie von demselben eben bedeckt waren und dämpften von denselben Kartoffeln Proben, die auf einem Blechsieb über dem siedenden Wasser in dem Kochgefäß aufgestellt wurden. Folgendes sind die Beobachtungen :

	Asche	Kali	Phosphor- säure
1 kg ungekochte Kartoffeln ungeschält	enthielt 7.70 g	4.30 g	1.79 g.
1 kg " " geschält	" 7.45 "	3.75 "	1.53 "

	Das Absudwasser von 1 kg Kartoffeln enthielt in Grammen :			Demnach haben die Kar- toffeln verloren in Procen- ten ihres ursprünglichen Gehaltes :		
	Asche	Kali	Phosphor- säure	Asche	Kali	Phosphor- säure
1. Ungeschälte Kartoffeln in Wasser gekocht	0.28	0.10	0.02	3.64	2.32	1.12
2. Ungeschälte Kartoffeln gedämpft	0.09	0.03	0.005	1.17	0.69	0.03
3. Geschälte Kartoffeln in Wasser gekocht	2.15	1.25	0.35	28.86	33.33	22.87
4. Geschälte Kartoffeln gedämpft	0.55	0.26	0.07	7.38	6.93	4.57

Danach ist der Verlust an Nährsalzen beim Kochen und Dämpfen von ungeschälten Kartoffeln gering. Bei geschälten Kartoffeln sollte man aber entschieden dem Dämpfen den Vorzug vor dem Kochen in Wasser geben.

(1) Ber. d. landw. Versuchsst. Darmstadt 1874.

Nach Analysen von Dahlen (1) haben die *grünen Gemüse* folgende Zusammensetzung :

100 Th. Trockensubstanz enthalten :

	Wasser				Stärke u. stick-	
	Procente	Protein	Fett	Zucker	stofffreie Sub-	Roh-
					stanzen	faser
Spargel	92.0	28.5	3.9	5.9	85.2	19.3
Blumenkohl	90.8	30.8	2.3	13.2	85.7	10.2
Butterkohl	87.0	23.1	4.1	11.3	43.9	9.2
Grünkohl	80.7	14.9	4.0	6.1	58.3	9.4
Rosenkohl	85.0	36.9	3.6	Spur	40.8	9.9
Savoyenkohl	86.5	26.0	5.4	10.0	38.7	10.2
Rothkraut	90.1	18.4	1.9	17.5	41.5	17.9
Spitzkohl	92.9	24.9	8.4	18.8	30.2	14.2
Weißkraut I	92.5	16.0	1.7	26.7	34.1	14.0
Weißkraut II	90.8	16.7	1.5	19.9	40.9	13.8.

Ueber *Olivenöl aus Tunis* (2) wird mitgetheilt, daß namentlich der kalkreiche Boden des Bezirks *Sahil* sich zur Cultur des Oelbaumes eignet. In diesem Bezirke sind fünf Millionen Bäume, die jährlich, wenn die Winter- und Frühjahrregen normal eintreffen, 2 Millionen Metals (40000 Tonnen) Oel liefern. Das Ernten der Oliven geschieht im December und Januar. Die Früchte werden zwischen horizontalen Mahlsteinen zerquetscht, der Brei sodann in Wasser gebracht und das dabei auf die Oberfläche kommende Oel als bestes (Drub-el-ma) verkauft. Durch Pressen erhält man noch ein stark riechendes schlechteres Oel (Masri). Die Pressrückstände dienen als Kamelfutter. Das Oel geht nach Italien, Frankreich und England. Das Quantum Oel, welches während der letzten fünf Jahre von Tunis ausgeführt wurde, repräsentirte den Werth von 300000 Pfd. Sterl. Der Ertrag könnte noch bedeutend vermehrt werden.

(1) Landwirthschaftliches Jahrbuch III, S. 3; Dingl. pol. J. 314, 422.
— (2) Pharm. J. Trans. 1873, 39, 204 in Dingl. pol. J. 311, 239.

J. Misiagiewicz (1) kam durch Versuche über die *Reinigung der Zuckersäfte* zu der Ansicht, daß eine wiederholte Scheidung und Saturation billiger viele fremden Stoffe aus den Säften entferne, als die gewöhnlich nach einmaliger Saturation vorgenommene Filtration über Knochenkohlen. Eine dreimalige Saturation läßt nach den von Ihm gegebenen Zahlen fast dasselbe Ziel erreichen, wie unmittelbare Filtration nach der ersten Saturation. Er macht noch auf den schon bekannten Umstand aufmerksam, daß man das Abstüßen der Filter nicht zu weit treiben dürfe, um den Kohlen die aufgenommenen fremden Stoffe nicht wieder zu entziehen.

C. Scheibler (2) spricht über die Benutzung der *Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte*. Nach den Versuchen von Scheibler und Anderen kann es zweckmässig sein, schon bei der Gewinnung des Saftes Phosphorsäure zuzusetzen; indessen ist Scheibler der Ansicht, daß diese Frage erst noch durch Versuche im Großen zu entscheiden ist. Sehr vortheilhaft aber ist eine Entkalkung der geschiedenen und saturirten Säfte durch Phosphorsäure. Durch die Saturation wird dem Saft nicht aller Kalk wieder entzogen, die Calciumverbindungen werden durch die Filtration zum Theil beseitigt, der Rest kann aber doch später die Krystallisation des Zuckers erschweren, er wirkt melassebildend. Directe Versuche zeigten Scheibler, daß aus einer Melasse, welche 0.11 Proc. Kalk enthielt und die zehn Jahre ohne Abscheidung von Krystallen gestanden hatte, 3.53 Proc. Rohzucker (3.47 Proc. reiner Zucker) in Krystallen erhalten werden konnte, nachdem die größte Menge von Kalk durch Phosphorsäure gefällt war, natürlich unter der Vorsicht, daß die Melasse schwach alkalisch blieb. 1 Th. Kalk in der Melasse hält 34.6 Th. Zucker in Lösung, oder vielmehr nach der Fällung von 1 Th. Kalk lassen sich 34.6 Th. Zucker aus der Melasse in Krystallen gewinnen. Die

(1) Aus Kohlrausch's Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1874, 199 in Dingl. pol. J. 214, 150. — (2) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie im deutschen Reiche 1873, 973; Dingl. pol. J. 211, 267.

Wirkung der Phosphorsäure besteht nämlich nicht allein in der Beseitigung von Kalk. Die mit dem Kalk verbundenen Säuren treten an die in der Melasse enthaltenen Alkalicarbonate und hindern diese an ihrer melassebildenden Wirkung. Der Niederschlag, welchen Phosphorsäure in Melasse hervorbringt, besteht auch nicht aus reinem dreibasischem Calciumphosphat, die Phosphorsäure ist in ihm an etwas weniger als drei Moleküle Kalk gebunden, der Rest der Phosphorsäure ist neutralisirt durch eine noch näher zu studirende Pflanzenbase. Zusatz von Phosphorsäure läßt also Beseitigung von Kalk, Beseitigung von organischem Nichtzucker und Neutralisation von Alkalicarbonaten erreichen. Ob die Phosphorsäure gleich nach der Saturation, oder nach der Filtration des Dünnsaftes, oder nach der Verdampfung im Robert'schen Apparate, oder nach der Filtration des Dicksaftes zugesetzt werden soll, das ist abhängig von der Natur des Saftes. Stark alkalihaltige Säfte wird man gleich nach der Saturation mit Phosphorsäure versetzen können, Säfte, die zum Sauerwerden neigen, erfordern den Phosphorsäurezusatz in einer späteren Phase der Fabrikation. Die Menge der Phosphorsäure, die man dem Saft zusetzen soll, bestimmt man am einfachsten durch directe Titration des Saftes mit der Phosphorsäurelösung, bis kein Niederschlag durch letztere weiter geliefert wird. — Zur Fällung des Kalks hat man zwei Kästen nöthig, die abwechselnd zum Versetzen des Saftes mit Phosphorsäure und zum Ablagern des Niederschlages benutzt werden. Die geklärte Flüssigkeit kann man direct abheben, den Schlamm treibt man durch eine Filterpresse. Der Schlamm bildet einen vorzüglichen Dünger, kann auch vielleicht noch als Viehfutter benutzt werden und erst nach dem Durchgange durch den Thierkörper als Dünger dienen. — Die Phosphorsäurelösung stellt man sich her durch systematisches Auslaugen von reinem Superphosphat. Der dabei ungelöst bleibende phosphorsäurehaltige Gypsschlamm wird als Dünger verwerthet. Durch Eindampfen der Lauge kann man aus derselben viel Gyps entfernen, durch Zusatz von Schwefelsäure in richtiger Menge kann man der Phosphorsäure schließlic auch die größte

Menge von Kalk entziehen. Ganz schwefelsäurefrei bekommt man die Phosphorsäure durch Digestion derselben mit dreibasischem Baryumphosphat.

P. Lagrange (1) wendet zur *Reinigung von Zuckersäften* Ammoniumphosphat und Baryt (oder Zuckerbaryt) an. Die Säfte werden wie gewöhnlich mit Kalk und Kohlensäure behandelt, dann auf 20° B. concentrirt. Durch Zusatz von Ammoniumphosphat zu der siedenden Flüssigkeit werden die gelösten Kalksalze zersetzt. Ist aller Kalk gefällt, so fügt man Aetzbaryt hinzu, der seinerseits auf die Alkalisalze der Schwefelsäure und organischen Säuren einwirkt und so unter Reinigung des Saftes denselben zugleich dauernd alkalisch macht. Der entstandene Niederschlag wird nach einigem Kochen auf einem Filter gesammelt. — 1000 kg Zucker (88 Proc.) verlangen 800 g krystallisirtes Ammoniumphosphat und 3 kg Aetzbaryt.

Margueritte (2) *reinigt Zuckersäfte durch Kochen mit Säuren*. Der in gewöhnlicher Weise geschiedene und saturirte Saft wird auf 27 bis 30° B. eingedampft, sodann auf je 100 kg Trockensubstanz 0.5 kg Schwefelsäure oder 1.295 kg Salzsäure (1.16 spec. Gew.) zugesetzt und nun bei 50 bis 55° C. im Robert'schen Apparate weiter concentrirt. Man kann auch die Menge der Salzsäure aus dem Aschengehalte des Saftes folgern und wendet dann 21.6 Proc. der Asche an Salzsäure an. Verwendet man keine größeren Mengen von Säuren, als oben angegeben, so werden die Mineralsäuren durch die Basen der Salze mit organischen Säuren neutralisirt, eine Inversion ist nicht zu befürchten. Der nach dieser Methode erhaltene Zucker soll reiner im Geschmack sein, die Nachproducte sollen weniger Salze enthalten, die Menge des ersten und zweiten Productes soll um 2 Proc. erhöht, das Verdampfen und Verkochen endlich soll bedeutend erleichtert werden. — E. Feltz (3) prüfte diese

(1) Monit. scientif. [3] 4, 230; Am. Chemist 4, 410 u. 451; Bull. soc. chim. [2] 31, 140; Dingl. pol. J. 313, 63. — (2) La sucrerie indigène 3, 71; Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1873, 507; Dingl. pol. J. 311, 827. — (3) La sucrerie indigène 3; Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1873, 498; Dingl. pol. J. 311, 326.

Methode von Margueritte durch Versuche im Laboratorium und in der Fabrik und kam zu dem Resultate, daß durch die oben angedeutete Anwendung von Mineralsäuren eine Inversion des Zuckers nicht eintritt, daß die Mineralsäuren in der That organische Säuren frei machen, die zum Theil in den Condensationswässern des Robert'schen Apparates sich finden, daß es jedoch nur gelingt, etwa die Hälfte der organischen Säuren in dieser Weise zu entfernen.

E. Friedr. Anthon (1) studirte die *absorbirende Wirkung der Knochenkohle auf Gypslösungen*. Er beobachtete, indem Er die Gypslösung über gut ausgewaschene Knochenkohle filtriren ließ, daß zuerst eine Zersetzung des Gypses durch die in der Kohle nie fehlenden Ammoniaksalze eintritt, Kalk wird zurückgehalten, Ammoniumsulfat geht in Lösung. Daneben aber wird Gyps als solcher absorbirt, jedoch nur so locker, daß er nachher durch anhaltendes Waschen mit Wasser wieder ausgezogen werden kann. Anthon ließ 500 cbcm Gypslösung, welche 16·30 g Gyps enthielten, durch 36·4 g (500 Gran) feingepulverte Knochenkohle filtriren. Dabei wurden 7·19 g Gyps als solcher absorbirt, 4·93 g wurden chemisch zersetzt, 4·18 g gingen unverändert durch. Durch Wasser konnte der Kohle nachher der Gyps bis auf 0·18 g entzogen werden. — Die Knochenkohle ist also nicht geeignet, um Gyps aus wässrigen Lösungen vollständig und in der Weise zu beseitigen, daß keine anderen Salze für ihn in Lösung gehen.

Rob. Frazer Smith (2) macht Mittheilungen über einen *Gehalt der Knochenkohlen an Schwefeleisen*. Er weist darauf hin, daß bei höherer Temperatur dargestelltes Schwefeleisen von Essigsäure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, während Salzsäure das Schwefeleisen sofort löst unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Gewöhnlich wird als Schwefelmetall in den Knochenkohlen Schwefelcalcium angeführt.

(1) Dingl. pol. J. **313**, 159; Monit. scientif. 1874, 1066. — (2) Chem. News **30**, 171, 202, 217, 233, 240, 261, 293.

Diese Verbindung wird auch nach dem Glühen von Essigsäure leicht zersetzt, kann also nur in den Knochenkohlen vorkommen, die schon mit Essigsäure Schwefelwasserstoff entwickeln. Smith ist der Ansicht, daß das Schwefeleisen in den Kohlen gebildet wird aus der Wechselwirkung zwischen Schwefelcalcium und Eisenoxyd, eine Reaction, die schon bei Hellrothgluth verlaufen soll. In den Röhren, in denen die Kohlen beim Wiederbeleben geglüht werden, bilden sich häufig Ansätze, die bis zu 96 Proc. Schwefeleisen enthalten. Eine Reihe von Versuchen wurde durchgeführt, um die Entstehung des Schwefeleisens, dessen Wirkung auf die verschiedenen Säfte der Zuckerfabriken zu erklären und die in Zuckerfabriken üblichen analytischen Methoden zu präcisiren. Auf diese Versuche ist hier um so weniger näher einzugehen, als die Abhandlungen von Smith eine große Anzahl von Gegenerklärungen hervorriefen. Aus den Bemerkungen von R. Speir (1) und J. Combe Stewart (2) zu Smith's Abhandlungen geht hervor, daß Speir in Gemeinschaft mit W. Wallace früher als Smith das Vorkommen von Schwefeleisen in Knochenkohlen beobachtete, ja daß Smith von diesen früheren Beobachtungen durch Speir direct Kenntniß erhalten hat, ohne daß jener diesen in seiner Abhandlung erwähnt. Mart. Murphy (3) unterwirft die analytischen Arbeiten von Smith einer scharfen Kritik und spricht die Behauptung aus, daß Er auch schon vor Wallace Schwefelmetalle als regelmäßige Bestandtheile der Knochenkohle in Seinen Analysen aufgeführt habe. Nach Murphy liegt auch in Smith's Arbeiten kein Grund, von der bisherigen Annahme von Schwefelcalcium in den Kohlen abzugehen. — Gegenüber allen diesen Bemerkungen sucht Smith sich zu vertheidigen.

A. Gawalowski (4) macht den Vorschlag, *künstliche Thierkohle* herzustellen durch Tränken von aufsgroßen Stücken

(1) Chem. News 30, 205, 226. — (2) Chem. News 30, 225, 282. — (3) Chem. News 30, 249, 282. — (4) Dingl. pol. J. 214, 258.

von Bimsstein mit Blut im Vacuum und nachheriges Glühen dieser Stücke bei Abschlufs der Luft. Er erhielt so ein künstliches Spodium von glänzend schwarzer Farbe, das an der Zunge haftete. Ein rothgelber Rübenzucker-Scheidesaft wurde durch $\frac{1}{2}$ stündiges Digeriren mit der Bimssteinkohle fast vollständig entfärbt, die Alkalinität des Saftes aber nahm nicht ab. Gawalowski glaubt, daß der Salzgehalt der Blutasche hier einwirke und macht darauf aufmerksam, daß ein Auswaschen dieses künstlichen Spodiums vor dessen Gebrauch nicht zu unterlassen sei.

Melsens (1) ist der Ansicht, daß ein *Ersatz für Thierkohle* nur zu erhalten sei, indem man Holz mit einer Lösung von Kalkphosphat in Salzsäure tränkt und nachher verkohlt. Schwer ist es ein Präparat zu erhalten, welches genügende Mengen von Mineralsubstanz enthält. Jedenfalls muß die Kohle vor dem Gebrauche durch gehöriges Waschen von Chlorcalcium befreit werden.

E. J. Maumené (2) beobachtete das *Auftreten von rothen Dämpfen beim Verkochen der Dicksäfte* in Zuckerfabriken. Er suchte die Quelle dieser offenbar von Zersetzung der Nitate herrührenden Dämpfe festzustellen. Directe Versuche zeigten ihm, daß die Nitate von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium selbst bei sehr weit getriebener Concentration der diese Salze enthaltenden Zuckerlösungen keine solche rothen Dämpfe liefern. Wohl aber that das Ammoniumnitrat. Eine mit diesem Salz versetzte Zuckerlösung lieferte beim Kochen ein ammoniakhaltiges Destillat. Wird die Temperatur einer solchen mit Ammoniumnitrat versetzten Lösung auf 120 bis 125° C. getrieben, so liefert sie unter starkem Schäumen blausäureartig riechende, aber auch Stickoxyd enthaltende Dämpfe. Um Zuckerverluste aus dieser Quelle zu vermeiden, ist es gut die Behandlung der Säfte mit Kalk möglichst andauernd vorzunehmen, um

(1) Compt. rend. 79, 375; Chem. News 30, 165; Bull. soc. chim. [2] 33, 470; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1540. — (2) Compt. rend. 79, 663; Dingl. pol. J. 214, 451.

von vorne herein die Ammoniaksalze zu zerstören, sodann aber auch den Betrieb nie unter Verhältnissen zu unterbrechen, bei denen eine Temperatursteigerung auf 120° eintreten kann.

E. F. Anthon (1) spricht über *Melassebildung*. Er zeigt, daß Chlorcalcium unter verschiedenen Verhältnissen Zucker aus Lösungen abscheidet, unter anderen Zucker an der Krystallisation hindert, daß also dieses Salz bald ein negativer, bald ein positiver Melassebildner ist. Er glaubt, daß ähnliche Verhältnisse für alle neben Zucker in den Säften enthaltenen fremden Stoffe gelten. Nach Ihm kann jeder fremde Stoff zur Bildung von Melasse beitragen, sobald er in einer solchen Menge in den Saft kommt, daß er diesen zähflüssig macht. Nur in dieser physikalischen Veränderung des Saftes erblickt Anthon die melassebildende Wirkung der verschiedenen Nichtzucker.

Ch. Viollette (2) hatte in einer früheren Arbeit (3) erkannt, daß der in der Praxis angenommene Coëfficient 0·9, mit dem man die unter Anwendung von Schwefelsäure erzeugte *Asche von Producten der Zuckerfabrikation* multipliciren sollte, um zum wahren Aschengehalte zu kommen, zu hoch sei. Er hat nun eine grössere Anzahl von Rohzuckern, Melassen, Rübensäften und Rüben gleichzeitig mit und ohne Schwefelsäure eingäschert und stellt auf Grund der erhaltenen Zahlen folgende Coëfficienten zur Berechnung der wahren Asche aus der unter Anwendung von Schwefelsäure erhaltenen auf: Für Rohzucker ersten Productes 0·7, für Rüben, Nachproducte, Melassen und Säfte 0·8.

Ch. Mène (4) theilt die Resultate von Analysen von *Malzsorten und der daraus gewonnenen Biere mit*. — Derselbe (5) untersuchte auch eine Reihe von französischen und spanischen *Weinen*, in denen Er den Alkoholgehalt, den Gehalt an Trockensubstanz, an Salzen, an Stickstoff und das spec. Gewicht bestimmte.

(1) Dingl. pol. J. 212, 414; Monit. scientif. [3] 4, 1066. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 489. — (3) Jahresber. f. 1873, 1074. — (4) Compt. rend. 79, 65; Chem. Centr. 1874, 520. — (5) Compt. rend. 79, 136.

Die im vorigen Jahresberichte (1) erwähnte Anleitung von Kubicki zur Nachweisung fremder *Bitterstoffe im Bier*, ist auch ausführlich in den unten angegebenen Zeitschriften (2) veröffentlicht.

Pasteur's (3) Methode der *Bierbrauerei* ist in einem mit Abbildungen unterstützten Aufsätze (4) beschrieben.

Der im letzten Jahresberichte (5) erwähnte Aufsatz von L. Pasteur über Seine neue *Braumethode* ist ausführlich wiedergegeben in Dingler's polyt. Journ. (6).

J. Graham (7) hat in London eine Reihe von Vorträgen gehalten über „*die Chemie in der Bierbrauerei*“, welche ausführlich veröffentlicht wurden.

F. Sestini, G. Del Torre und A. Baldi (8) untersuchten eine grössere Reihe (520 Proben) von *italienischen Weinen*, die auf der Wiener Ausstellung waren. Der mittlere Alkoholgehalt der italienischen Weine liegt zwischen 13 und 14 Vol.-Proc., wenige enthalten unter 10 Proc., viele südliche über 16 Proc., einige, z. B. Marsala, 22 Proc. Alkohol. Der Gehalt an freier Säure liegt zwischen 6 und 7 Proc., selbst die sauersten (venetianischen) Weine enthalten nicht 1 Proc. Säure frei. Der Gehalt an Gesammtrückstand ist bei den Weinen im Süden grösser, als im Norden. Der Aschengehalt beträgt im Durchschnitt 3 bis 4 Proc. Der Zuckergehalt der sicilianischen Weine beträgt 13 bis 20 Proc. Die Weine aus Norditalien dagegen enthalten nur 1 bis 2 Proc. Zucker. Gerbstoff scheint in um so grösserer Menge vorhanden zu sein, je kleiner der Zuckergehalt ist, im Durchschnitt beträgt der Gehalt an Gerbstoff 1 bis 2 Proc. Der höchste Glyceringehalt ($1\frac{1}{2}$ Proc.)

(1) Jahresber. f. 1873, 976. — (2) Monit. scientif. [3] 4, 425; Am. Chemist 5, 166. — (3) Jahresber. f. 1872, 1041; f. 1873, 1077. — (4) Monit. scientif. [3] 4, 225. — (5) Jahresber. f. 1873, 1077. — (6) Dingl. pol. J. 211, 229; Chem. Centr. 1874, 13. — (7) Monit. scientif. [3] 4, 531, 618, 757, 899, 1104. — (8) Aus Esame comparativo dei vini italiani inviati alla nostra internazionale di Vienna in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1294 (Corresp.).

findet sich in sicilianischen Weinen. Der Gehalt an flüchtigen Säuren ist in den aromatischen Weinen am höchsten, er beträgt etwa $\frac{1}{4}$ von der Menge der freien Säuren.

E. Duclaux (1) veröffentlichte die Resultate von umfangreichen *Studien über den Wein*. Zuerst beschäftigte Er sich mit der Bestimmung des Alkoholgehaltes in Weinen und schlägt dazu eine neue Methode vor. Wenn man einem bestimmten Volum Wasser nach und nach immer mehr Alkohol zusetzt, so vermindert sich die Dichtigkeit und die oberflächliche Tension der so erhaltenen Mischungen und in Folge davon vermehrt sich die Anzahl der Tropfen, welche dieselben liefern beim Ausfließen durch eine bestimmte Oeffnung (2). Giebt man dieser Oeffnung eine constante Weite, so kann man aus der Anzahl Tropfen, die ein bestimmtes Volum einer Mischung von Alkohol und Wasser beim Ausfließen bildet, auf den Alkoholgehalt zurückschließen. Diese Art der Alkoholbestimmung giebt namentlich bei sehr kleinem Alkoholgehalt der Flüssigkeit genaue Zahlen, sie ergänzt also die in diesem Falle unsichere Alkoholbestimmung mit dem Aräometer. Duclaux wendet eine Pipette von 5 cbcm Inhalt an und versieht dieselbe mit einer Oeffnung von der Weite, daß die 5 cbcm Wasser bei 15° C. genau 100 Tropfen bilden. Tabellen, welche den Einfluß des Alkoholgehalts der Flüssigkeit und der Temperatur berücksichtigen, welche hier wiederzugeben indessen der Raum nicht gestattet, ermöglichen die Bestimmung des Alkohols in solchen Gemischen mit großer Schärfe. Diese Methode ist zur Ermittlung des Alkoholgehalts von Weinen direct anwendbar, die Oberflächentension der Weine ist allein durch den Alkoholgehalt derselben bedingt; die oberflächliche Tension kann etwas beeinflusst sein durch den Gehalt des Weines an Aetherarten. Dieser Einfluß ist aber für die Alkoholbestimmung vollständig zu vernachlässigen. Duclaux hebt in einer Note hervor, daß Salleron (3) bei

(1) Ann. chim. phys. [5] 23, 233, 289; 24, 108; Compt. rend. 73, 951, 1159 u. 1160; Dingl. pol. J. 213, 259, 261. — (2) Jahresber. f. 1870, 82. — (3) Compt. rend. 73, 1147; Dingl. pol. J. 214, 839.

Seinen Ansprüchen auf die Priorität in Bezug auf obige Alkoholbestimmungsmethode diesen wichtigen Punkt unberücksichtigt gelassen hätte. — Körper von hohem Molekulargewicht und niederer oberflächlicher Tension, wie Essigäther, Butylalkohol, Amylalkohol vermehren, wenn man sie einer Mischung von Wasser und Alkohol zusetzt, die Anzahl der Tropfen in hohem Grade. Schon der Zusatz von 1 Tropfen (0.0012 g) Essigäther zu 10 cbcm Wasser vermehrte bei obigem Apparate die Zahl der Tropfen von 100 auf 104. Diese Verhältnisse haben indess auf die Alkoholbestimmung im Wein nur Einfluss, wenn man den Wein destillirt und das Destillat mit dem Tropfenzähler untersucht. Hier kann der Gehalt an den fremden flüchtigen Stoffen in der Flüssigkeit so groß werden, daß das Tropfenzählen falsche Resultate liefert. — Wenn man Wein destillirt, so kann man durch Prüfung des Destillats mit dem Tropfenzähler feststellen, ob der Wein reich an riechenden fremden Stoffen ist. Ist die Anzahl der Tropfen, die der Wein liefert, in dem obigen Apparate dem Alkoholgehalte entsprechend, so ist die Menge der ätherartigen Riechstoffe klein, ist die Anzahl der Tropfen größer, so ist das ein Beweis für die Anwesenheit der fremden Körper. Duclaux suchte diese fremden Substanzen zu isoliren, er filtrirte dazu das Destillat von Weinen durch Kohle und entzog derselben durch Aether die aufgenommenen Fuselsubstanzen. Er erhielt in dieser Weise ölige, zum Theil in Wasser lösliche Flüssigkeiten, die in ihren Eigenschaften mit den höheren Homologen des Alkohols übereinstimmten. — Sodann studirte Duclaux die flüchtigen Säuren des Weines. Es gelang Ihm durch eine besondere Art von fractionirter Destillation, die verschiedenen Säuren, die der Essigsäure homolog sind, zu erkennen. Er fand von flüchtigen Säuren in gesundem Wein in größter Menge Essigsäure, daneben aber, etwa $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{16}$ von der Säuremenge, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure. Im Tresterwein ist mehr von diesen flüchtigen Säuren vorhanden als in dem gleich beim Keltern von den Trebern getrennten Wein. Bei bestimmten Krankheiten, so beim Umschlagen des Weines, beim Bitterwerden desselben, wird

eine bedeutendere Menge dieser kohlenstoffreicheren Säuren gebildet. In gesundem Weine beträgt die Menge der flüchtigen Säuren etwa 12·5 Proc. von dem Gesamtsäuregehalt. — Schließlich untersuchte Duclaux die Natur des rothen Farbstoffes im Wein. Dieser Farbstoff wurde aus der Haut von rothen Traubenbeeren nach dem Waschen derselben mit kohlen-säurehaltigem Wasser und Aether, mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde auf ein kleines Volum eingedampft, schliesslich filtrirt und erkalten gelassen. — In ähnlicher Weise wurde der Farbstoff auch isolirt aus der Ablagerung, die junger stark gefärbter Wein beim Stehen am Licht lieferte. So lange der Farbstoff vor der Einwirkung der Luft geschützt ist, bildet er eine durchsichtige Masse von der Farbe und Consistenz des steifen Johannisbeer-Gelée. In Wasser und Weingeist löst er sich mit der Farbe der Flachsblüthen, durch Säure wird die Lösung roth. An der Luft absorbirt der Farbstoff Sauerstoff, wird dadurch in Wasser unlöslich und hinterlässt beim Trocknen einen matten, in Schuppen sich ablösenden Ueberzug. In Alkohol ist auch dieser trockene Farbstoff löslich mit rother Farbe, selbst bei Abwesenheit von Säuren. Säuren scheiden aus der Alkohollösung den Farbstoff ab, mit Wasser versetzt trübt sich die alkoholische Lösung allmählich. Der so abgeschiedene Farbstoff trocknet zu einer muschelartig brechenden, metallisch glänzenden Masse ein. Mit einigen Tropfen Kalilauge behandelt nimmt diese Substanz zuerst eine grüne, dann unter Auflösung rothe Farbe an. Auf Zusatz von Säuren wird der Farbstoff wieder niedergeschlagen, ist nun aber wieder löslich geworden in Alkohol. An der Luft aber hält sich die alkalische Lösung des Farbstoffs nicht lange, sie nimmt Sauerstoff auf und die Farbe wird zerstört. — Der Farbstoff der Malve wird durch Wirkung der Luft immer löslicher in Wasser. — Cochenille zeigt ein dem Weinfarbstoff nicht angehöriges Absorptionsspectrum. — Der Farbstoff von Phytolacca wird durch nascirenden Wasserstoff schneller zerstört, als der Farbstoff des Weines.

B. Hoff (1) hat gefunden, daß *Kaolin* in geschlämtem Zustande ein vorzügliches *Weinklärmittel* ist. $\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewichte des Weines wird von dem Kaolin mit Wein angerührt und dieses Gemisch in den zu klärenden Wein eingetragen. Wenn nothwendig wiederholt man diesen Zusatz; öfteres Aufrühren des Kaolins im Weine befördert seine Wirkung. Kaolin verbindet sich dabei mit den in Suspension befindlichen Proteinstoffen, reißt diese mit sich nieder. Der Absatz nimmt im Fasse nur einen sehr kleinen Raum ein und ist so dicht abgelagert, daß der Wein vollständig klar abgezogen werden kann.

P. Wagner (2) bespricht die zum *Schönen von Wein*, zum Klären desselben benutzten Mittel. Die verschiedenen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Substanzen, wie Papierbrei, geschlämmter Thon, Tannin, Hausenblase, Gelatine, Eiweiß, wirken theils nur mechanisch, zum Theil bilden sie mit Bestandtheilen des Weines Niederschläge, die ihrerseits auch wieder mechanisch die Trübung beseitigen. Die Zusammensetzung des Weines macht die richtige Auswahl der Klärmittel nöthig. Tannin kann z. B. nur wirken, wenn der Wein eiweißartige Stoffe enthält, Gelatine, Hausenblase, Eiweiß nur, wenn der Wein Gerbsäure enthält. Fehlt Tannin und Eiweiß im Wein, so wird man die Klärung nur erreichen durch Zusatz von beiden. Aber auch diese führen nur zum Ziele, wenn der Wein etwa 0.8 Proc. Säure enthält. In der oben angedeuteten Weise muß natürlich auch die Menge der angewandten Klärmittel ihren Grund finden. Günstige Resultate erzielte Wagner auch in einigen Fällen bei der Anwendung von fein geschlämtem Kaolin, dessen Benutzbarkeit von B. Hoff zuerst dargethan wurde.

J. M. Merrick (3) empfiehlt das Conserviren des Weines nach Pasteur durch mäßiges Erhitzen (4) und macht darauf aufmerksam, daß man einem Weine von zu großem Säure-

(1) Weinlaube 1874, Nr. 2 in Dingl. pol. J. 213, 451. — (2) Ber. d. landw. Versuchstation Darmstadt 1874. — (3) Am. Chemist 4, 333. — (4) Jahresber. f. 1872, 1044.

gehalt diesen entziehen könne durch Zusatz von neutralem Kaliumtartrat.

J. Macagno (1) suchte festzustellen, ob ein Zusatz von Calciumsulfat zu *Most* auf den Gehalt des letzteren an Weinstein einen Einfluß ausübe. Er trug in eine Lösung von Kaliumtartrat reinen Gyps ein, erwärmte das Gemisch, ließ klären und trennte die klare Lösung von dem Niederschlage. Diese Flüssigkeit wurde nun mit überschüssigem Baryumacetat versetzt. Hatte eine Wirkung des Gypses auf den Weinstein stattgehabt, so konnte die Lösung vor dem Zusatz des Baryumacetats enthalten: Calciumsulfat, Kaliumsulfat, Calciumtartrat, freie Weinsäure, Kaliumbitartrat, welches der Zersetzung entgangen war. Nach Zusatz von Baryumacetat mußte vorhanden sein: Calciumacetat, Kaliumacetat, Calciumtartrat, freie Weinsäure, Baryumtartrat (?), Baryumacetat. Das Calciumtartrat war also unverändert geblieben durch den Zusatz des Baryumacetats. Durch Zusatz von Alkohol konnten nun Calcium- und Baryumtartrat gefällt, diese beiden Salze aber noch von einander getrennt werden durch Behandlung des Alkoholniederschlags mit freier Weinsäure. Das Calciumsalz wird durch dieselbe gelöst, das Baryumtartrat nicht. Oder man konnte die Lösung von beiden Salzen zur Krystallisation eindampfen und die leicht von einander zu unterscheidenden Krystalle der Tartrate von Calcium und Baryum von einander trennen. Es gelang Macagno stets, die Anwesenheit von Calciumtartrat in dem Alkoholniederschlage festzustellen. Man bekommt also aus dem *Most* durch Zusatz von Calciumsulfat Calciumtartrat, welches zur Fabrikation von Weinsäure in Anwendung gebracht werden kann, dessen Verarbeitung aber gewöhnlich außerhalb der Thätigkeit der Fabriken von *Cremor-tartari* liegt.

Hollefreund (2) hat einen neuen *Maischapparat* construirt. In einem dampfkesselartigen cylindrischen Eisenblechbehälter werden Kartoffeln, Mais, Korn u. s. w. durch Dampf

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 195. — (2) Dingl. pol. J. 211, 327.

auf 80 bis 100° R. während 30 bis 80 Min. erhitzt, darauf wird Wasser von etwa 50° in den Cylinder gebracht und nun der Inhalt des Kessels durch ein Rührwerk in einen homogenen Brei verwandelt. Durch eine Luftpumpe und einen Condensator wird darauf durch Verdunstung des Wassers rasch die richtige Zuckerbildungstemperatur erreicht. Sobald der Inhalt des Cylinders auf etwa 50° abgekühlt ist, zieht man in denselben das mit Wasser angerührte Malz ein. Nach der Zuckerbildung kommt die Maische auf das Kühlschiff u. s. w.

C. Stammer (1) beschreibt den von R. Ilges in Breslau construirten *Maischbrennapparat für ununterbrochenen Betrieb*. Ilges ist es danach gelungen einen Apparat zu ersinnen, bei dem der Lauf der Maische vom Maischbehälter bis zum Schlempeablauf ein durchaus gleichmäßiger ist, ohne je Verstopfungen befürchten zu lassen. Die Zuführung von Dampf ist ebenfalls durchaus constant und ermöglicht die Benutzung des Maschinenampfes. Der Lutter wird getrennt von der Maische ebenfalls ununterbrochen destillirt. Die Rectifications- und Dephlegmationsvorrichtungen sind so construiert, daß stets bei möglichst geringem Dampf- und Wasserverbrauch 94procentiger Spiritus erzielt wird. Die Handhabung des Apparats ist sehr einfach, der Preis desselben niedrig. Einige Theile des Apparats schildert Stammer eingehend. So den Maischregulator, der jede Stunde gefüllt wird in kaum einer Minute und dann die Maische langsam in den Destillirapparat eintreten läßt. Das langsame Abfließen wird nicht durch Stellung eines Hahnes regulirt, der sich leicht verstopfen würde, sondern durch beschränkten Zutritt von Luft in den oberen Theil des sonst dicht geschlossenen, unten durch ein weites Rohr mit dem Destillirraume verbundenen Maischregulators. Die Abtriebsäule besteht aus einem hohlen Cylinder, in welchem durch geeignet angebrachte durchlöchernte Teller die Maische gezwungen wird in Zickzacklinie vorzurücken. Ohne Unterbrechung dringt der Maischstrom durch diese Säule vor

(1) Dingl. pol. J. 211, 50.

bis zu dem unten angebrachten Schlempehahn, aus dem die Flüssigkeit mit nur 0·012 Proc. Alkohol austritt. Die von der ausfließenden Schlempe gelieferten Dämpfe werden in einem Probekühler verdichtet und auf ihren Alkoholgehalt stets geprüft. Der Dampfreulator ist derselbe, den Savalle bei Seinen Destillirapparaten benutzt, nur ist er hier in vielen Beziehungen verbessert. Der Lutter wird in einem besonderen Destillirapparate, der eine verkleinerte Nachahmung der Abtriebsäule darstellt, verarbeitet und zwar eben so continuirlich, wie die Maische. Der Apparat liefert also constant sehr hochgrädigen reinen Spiritus und ausserdem Maischschlempe und Lutterschlempe, die stets frei von Alkohol sind. Auch der Rectificator ist von eigenthümlicher Construction. Den wesentlichen Theil desselben bildet eine große Anzahl von Porcellankugeln, auf welche der vom Dephlegmator abfließende Lutter regelmässig in feiner Vertheilung auftröpft und durch deren sich immer gleichbleibende Zwischenräume die alkoholischen Dämpfe zum Dephlegmator aufsteigen. Der ganze Apparat verlangt keine andere Bedienung, als die alle Stunden vorzunehmende Füllung des Maischregulators.

Boussingault (1) bespricht die Unzuverlässigkeit von Guajakharz oder Guajaktinctur zur Beurtheilung von der *Güte des Kirschenwassers*. Schon Bouis hat nachgewiesen, daß die Bläuung, welche eintritt beim Versetzen von Kirschenwasser mit Guajaklösung, bedingt ist durch einen Gehalt des Kirschenwassers an Kupfer. Diese Angabe von Bouis wird unterstützt durch Beobachtungen in der Technik, wo nur das Kirschenwasser die Guajakreaction zeigt, welches aus primitiven Destillirapparaten über freiem Feuer abgetrieben wurde. Boussingault beobachtete, daß eine alkoholische Lösung von Kupferacetat, welche nur zwei Zehntausendstel des Salzes in 50-proc. Alkohol enthielt, auf Zusatz von Guajaktinctur erst nach einigen Minuten blau wird. Dieselbe Erscheinung trat ein, als die Lö-

(1) Monit. scientif. [8] 4, 1186.

sung mit Bittermandelöl, Pfeffermünzöl, Citronenöl versetzt war. Terpentinöl beschleunigte die Blaufärbung bedeutend. Bergamotöl und ein wässriger Auszug von Kirchlorbeerblättern bewirkten eine momentane tiefe Bläuung des Gemisches. — In einem Kirschenwasser, welches 0.1 g Blausäure im Liter enthielt, fand Boussingault 0.314 g Kupferacetat. Er berechnet, daß bei dem Genuß von 20 cbcm Kirschenwasser 0.002 g Blausäure und 0.002 g Kupfer (0.0063 g Acetat) dem Körper zugeführt werden. Eine Lösung von 0.25 g Kupferacetat in 1 l Wasser besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack. Löst man dieselbe Menge des Kupfersalzes in demselben Volum 55-grädigem Alkohol, so ist der metallische Geschmack nicht zu bemerken. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Ammoniak noch deutliche Blaufärbung, die alkoholische Lösung nicht. Mit Ferrocyankalium war aber auch hier das Kupfer leicht zu erkennen. Boussingault ist der Ansicht, daß von Seiten der Sanitätspolizei das Kirschenwasser verboten werden sollte, welches mit Guajaktinctur sich blau färbt.

P. Pfund (1) theilt Seine Erfahrungen über *Schnellessigfabrikation* mit. Er ist der Ansicht, daß die sogenannte Essiggährung ein reiner Oxydationsproceß ist, daß die Entwicklung von *Mycoderma aceti*, von Essigaalen, Essigfliegen und ihren Maden nur da eintritt, wo eine Oxydation des Essigs stattfindet, daß das Auftreten dieser pflanzlichen und thierischen Organismen ein Zeichen von schlechtem Verlauf der Essigbildung bietet. Sehr wichtig ist der vor dem Betrieb der Essigbilder zur Anfeuchtung des Füllmaterials dienende „Ansäuerungsessig.“ Der Gang der Oxydation von Weingeist muß so geleitet werden, daß die Füllung der Essigständer stets in gleicher Weise mit diesem Essig imprägnirt bleibt. Die verschiedenen Füllmaterialien verlangen sehr verschiedene Mengen von Ansäuerungsessig. Ein Bildér von 1 m Weite und 2 m Höhe, der mit gewöhnlichen Buchenspänen beschickt ist, verlangt 300 bis 350 Liter Essig,

(1) Dingl. pol. J. 311, 280 u. 367; Monit. scientif. [3] 4, 515.

bei Anwendung gerollter, einfach in das Fafs geschütteter Späne 350 bis 400 l, wenn die Späne sorgfältig neben einander aufgestellt sind 500 bis 600 l, Lindenholzkohle verschluckt 800 bis 1200 l, Strohfüllung 40 bis 60 l. Der Ansäuerungsessig muß dieselbe Concentration haben, wie das Fabrikat, das man in dem Bilder erzeugen will. Wenn jeder Bilder für sich betrieben wird, muß das Essiggut so aufgegossen werden, daß unten stets fertiger Essig abtropft, nie darf eine directe Beeinflussung des Fabrikats durch das gleichzeitig aufgegosene Essiggut eintreten. Das Essiggut muß zuerst so aufgegossen werden, daß es den Ansäuerungsessig aus den oberen Schichten verdrängt, unten fließt Essig ab. Dieser erste Ablauf dient als zweiter Aufguß, man führt den oberen Schichten dadurch wieder Ansäuerungsessig zu, dieser verdrängt das nun schon theilweise oxydirte Essiggut, unten fließt wieder Ansäuerungsessig ab. Dieser wird wieder als dritter Aufguß angewandt, dann wird das nun vollständig in Essig verwandelte Gut abfließen; der ganze Apparat ist jetzt wieder mit Essig angefüllt, kann neue Quantitäten von Essiggut aufnehmen. Wenn mehrere Bilder mit einander verbunden sind, darf man nie das Essiggut stets auf den ersten, den Ablauf auf den zweiten bringen u. s. w.; auch hier ist so zu arbeiten, daß alle Ständer stets gleichmäÙig mit Ansäuerungsessig beschickt bleiben. — Große Bilder von 4·3 m Höhe und 2 m Weite liefern relativ weniger Essig, als Bilder von 2 m Höhe und 1 m Weite. Große Bilder sind in ihrer Temperatur schwer zu leiten. Kleine Bilder von nur 0·8 m Höhe liefern sehr gute Resultate, wenn sie sehr sorgfältig gefüllt und betrieben werden. — Zur Füllung der Ständer benutzt man am zweckmäÙigsten gerollte und sorgfältig neben einander gestellte Buchenholzspäne. Holzkohle absorbirt zu viel Essig und läßt den in ihr Inneres gedrungeenen Essig nicht zur Wirkung kommen. Stroh absorbirt zu wenig Essig, so daß Bilder mit Strohfüllung ungemein sorgfältige Beschickung mit kleinen Mengen Essiggut verlangen. — Die Bildung von Essigsäure ist um so langsamer, je reicher das Essiggut an Alkohol ist und je reicher das Essiggut an Essigsäure wird. Ein Bilder, der

300 l 6-proc. Essig liefert, erzeugt nur 30 l 9-proc., 15 l 12-procentigen. Sobald die Füllung 12 Proc. Essigsäure enthält, ist die Oxydation = 0. Am vortheilhaftesten arbeitet man auf Essig mit 6 bis 7 Proc. Essigsäure. Zusatz von Essigsäure zu dem Essiggut ist zweckmässig, weil dadurch die chemische Action im Bilder verlangsamt, ein Verlust an Alkohol durch Verdampfung vermieden wird. — Die Oxydation des Alkohols beginnt bei etwa 4° R., bei steigender Temperatur nimmt die Intensität der Oxydation zu, bei 38° R. ist etwa ihr Maximum. Temperaturen von 26 bis 28° R. sollten aber nicht überschritten werden, weil sonst Alkoholverluste kaum zu vermeiden sind. Kleinere Apparate haben im Innern eine Temperatur, die etwa 7° R. über der der äusseren Luft liegt, grössere Apparate sind von der Lufttemperatur weniger abhängig. — Gute Ventilation, Zuführung von reiner Luft ist stets nöthig. — Ein Essigbilder arbeitet nur dann mit dem grössten Vortheil, wenn er auf seine ganze Leistungsfähigkeit, aber auch nur auf diese in Anspruch genommen wird, d. h. wenn der Betrieb so regulirt wird, dass der Moment, in welchem das Essiggut den Bilder verlässt, mit dem zusammenfällt, in welchem aller Alkohol in Essig verwandelt ist. Beschickt man einen Bilder zu schwach, so wird Essigsäure oxydirt zu Kohlensäure und Wasser. Durch Einführung einer grösseren Menge von Alkohol oder eines schwierig oxydirenden Gemisches kann man diesem Fehler entgegenwirken. Wird der Bilder mit Essiggut übermässig beladen, so sinkt die Temperatur, die Oxydation hört auf Essigsäure zu liefern, Aldehyd tritt in grossen Mengen auf. Aussetzen des Aufgiessens, Ruhenlassen des Bilders, Heizung des gut ventilirten Locales, im Nothfalle auch Zusatz von Honig, Syrup, Malzabsud, Bier zum Essiggut, beseitigen diesen fehlerhaften Betrieb. Beobachtung des Thermometers giebt bei diesen corrigirenden Arbeiten in der Regel die besten Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Wiederkehr der richtigen Oxydation. — Als Anhang zu Seinem Aufsatze liefert P fund eine genaue Beschreibung der unter Seiner Leitung stehenden Essigfabrik von Elb und P fund in Blasewitz bei Dresden.

E. Dollfus (1) lieferte eine eingehende Schilderung der Fabrikation, Verwendung und Prüfung von *Holzgeist*. Die Abhandlung enthält das allgemein Bekannte ziemlich vollständig.

Die Industriblätter (1870, 90) (2) bringen Resultate von Untersuchungen des als *Feigenkaffee* in den Handel gebrachten Kaffeesurrogats. Dasselbe ist eine grobpulverige, braune, von gelben Partikeln durchsprenzte Masse, die sich durch Druck mit den Fingern zusammenballen läßt, schwach klebrig ist und einen angenehm süßlich-bitteren, caramelartigen Geschmack und aromatischen Geruch besitzt. Ein Präparat aus Berlin (E. Weber) schien aus besseren, süßeren Feigen hergestellt zu sein, als eine aus Oesterreich bezogene Probe. Schädliche fremde Substanzen wurden in keinem Feigenkaffee gefunden.

R. Franz (3) bespricht die modernen *Kaffeefälschungen*. Da vielfach durch Anwendung nicht immer ganz giftfreier Farben dem Kaffee ein gutes Aeussere gegeben wird, schlägt Franz vor, allen rohen Kaffee mit heissem Wasser zu waschen, dann zu trocknen und nun erst zu rösten. — Ob gemahlen in den Handel gebrachter gebrannter Kaffee Cichorien enthält, erkennt man an der braunen Farbe des mit kaltem Wasser hergestellten Auszuges. — Den Gebrauch von sogenanntem „deutschem Kaffee“, der aus Cichorien und ähnlichen Wurzeln bereitet, vielfach aber in hohem Grade verfälscht ist, kann Franz nicht empfehlen, Er meint, einem solchem Präparate sei einfach geröstetes Getreide vorzuziehen.

Heizung und Beleuchtung.

A. F. Hargreaves (4) studirte die *Selbstentzündung von Holzkohlen*. Kohlen, die einen Tag nach ihrer Darstellung aus

(1) Deutsche Industrieztg. 1874, Nr. 11 u. 12 in Dingl. pol. J. 314, 62. — (2) Dingl. pol. J. 313, 439. — (3) Aus Pol. Notizbl. 1874, 43 in Dingl. pol. J. 313, 172. — (4) Chem. Soc. J. [2] 13, 420; Deutsch. ch. Ges. Ber.

der Retorte genommen und pulverisirt der Luft ausgesetzt werden, nehmen etwa 36 Stunden lang Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft auf. Nur drei Tage nach der Darstellung der Kohlen kann dabei die Temperatur sich so steigern, daß Entzündung eintritt; ältere Kohlen erhitzen sich nicht so stark beim Lagern an der Luft, Stückkohlen weniger, als Kohlenpulver. Das in 36 Stunden von Kohle absorbirte Maximum an Sauerstoff ist 2·16 Proc., das in etwa drei Tagen absorbirte Maximum an Feuchtigkeit beträgt 6·9 Proc. vom Gewichte der Kohle.

H. Wurtz (1) untersuchte einen *Lignit* von der Discoinsel an der Westseite von Grönland. Das in trockener Winterluft getrocknete Material enthielt :

Wasser	14·00
Flüchtiges . . .	85·88
Koks { Kohle	41·79
Asche	8·83
	<hr/> 100·00.

Während des Glühens im geschlossenen Tiegel entwickelte der Lignit eine fahlgelbe, nicht rufsende Flamme von nicht bedeutender Leuchtkraft. Vielleicht wurde die Flamme geschwächt durch den Wasserdampf, der beim Erhitzen auftritt. Schon bei der Temperatur eines Sandbades verliert der Lignit sein Wasser; ob das so getrocknete Material stärker leuchtendes Gas liefere, konnte nicht bestimmt werden aus Mangel an Material. — Beim Erhitzen zieht sich der Lignit stark zusammen, die anthracitartigen Koks sind um 40 Proc. im Volum kleiner, als die ursprüngliche Kohle. Die Koks bilden ein vorzügliches Brennmaterial. Die Asche der Koks war grünlich gefärbt durch einen Gehalt an Mangan. Bei höherer Temperatur schmilzt die Asche zu einem dunklen Glase zusammen. Kohlensäure enthält die Asche nicht. Der Lignit hat das hohe spec.

1874, 868; Dingl. pol. J. 212, 159; Chem. Centr. 1874, 291; Chem. News 30, 117. — (1) Am. Chemist 4, 401.

Gewicht von 1·452 bis 1·468, die Koks besitzen sogar eine Dichte von 1·836. Die Koks enthalten übrigens viel Gas und mußten eine halbe Stunde in Wasser gekocht werden, bis sie alles eingeschlossene Gas verloren hatten.

L. Gruner (1) spricht über die *Heizkraft und die Klassifikation der Steinkohlen*. Der Werth einer Steinkohle kann durch eine Elementaranalyse nicht genau ermittelt werden; die Heizkraft einer Kohle ist nicht allein abhängig von dem Gehalte der Kohle an Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch von der Art, wie diese Elemente mit einander combinirt sind. Eine richtigere Vorstellung von dem Werthe einer Steinkohle giebt schon die Koksbestimmung. Je höher die Koksausbeute aus einer Kohle ist, um so größer ist ihre Heizkraft; wenn aber auch im Allgemeinen mit der Koksmenge die Heizkraft abnimmt, ist doch zu berücksichtigen, daß die Menge der Koks schneller sinkt, als der Wärmeeffect. Während die Koksmenge von 80·4 bis auf 59·0 sinkt, nimmt die Heizkraft nur von 9622 auf 8215 ab. Gruner classificirt die Steinkohlen in folgende fünf Abtheilungen :

Bezeichnung der Typen oder Klassen	Elementarzu- sammensetzung			Ver- hält- nifs $\frac{O}{H}$	Koks- aus- beute	Beschaffenheit der Koks
	C	H	O			
1. Trockene Steinkohle mit langer Flamme	75 bis 80	5·5 bis 4·5	19·5 bis 15	4 bis 3	0·50 bis 0·60	Pulverförmig oder höch- stens gefrittet.
2. Fette Steinkohle mit langer Flamme, Gas- kohlen	80 bis 85	5·8 bis 5	14·2 bis 10	3 bis 2	0·60 bis 0·68	Geschmolzen, stark zer- klüftet.
3. Eigentlich fette Koh- len, Schmiedekohlen	84 bis 89	5 bis 5·5	11 bis 5·5	2 bis 1	0·68 bis 0·74	Geschmolzen, mittel- mäfsig compact.
4. Fette Steinkohlen mit kurzer Flamme, Koks- kohlen	88 bis 91	5·5 bis 4·5	6·5 bis 5·5	1	0·74 bis 0·82	Geschmolzen, sehr com- pact, wenig zerklüftet.
5. Magere, anthraciti- sche Steinkohle . .	90 bis 98	4·5 bis 4	5·5 bis 8	1	0·82 bis 0·90	Gefrittet oder pulver- förmig.

(1) Ann. Min. 1878, 4, 169; Dingl. pol. J. 313, 70, 242 u. 430.

Gruner bespricht sodann die physikalischen Eigenschaften (spec. Gewicht, Volumgewicht, Zerreibbarkeit, Transportfähigkeit u. s. w.) dieser einzelnen Kohlenklassen und führt zahlreiche charakteristische Beispiele an.

Die im letzten Jahresberichte (1) erwähnte Arbeit von A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus über *russische Kohlen* findet sich auch ausführlich in den unten citirten Zeitschriften (2).

Henry S. Munroe (3) studirte die *japanischen Kohlen*. In etwa 25 von den 62 Provinzen von Japan hat man Kohlen gefunden. Bergmännisch gewonnen werden sie namentlich auf der Insel Yesso, auf der drei Flötze vorkommen in Kayanoma, Horumui und Sorachi. Die beiden letzten liegen am Ishikari-fluß, sind etwa 30 Meilen von einander entfernt und stehen vielleicht mit einander in Verbindung. Das Kayanomafeld, an der Westküste von Yesso, unter einer Breite von $43^{\circ}10'$, wird abgebaut in Furushiki und Honshiki, es besteht aus mindestens sechs Schichten von 3·5 bis 8 Fuß Mächtigkeit. Im Ishikari-felde hat man bisher vier oder fünf Schichten von 3 bis 5 Fuß Mächtigkeit gefunden. — Von den zahlreichen Tabellen, welche Munroe Seiner Abhandlung beifügt, mag hier nur eine Platz finden, in der die japanischen Kohlen gut charakterisirt sind:

	Midzu-nuki	Hon-shiki (frisch)	Hon-shiki (gela-gert)	Tateiri	Furu-shiki	Horu-mui 1	Horu-mui 2
Feuchtigkeit	8·714	5·360	4·095	5·060	1·342	5·194	8·479
Kohlenstoff	57·689	65·221	64·412	56·283	69·049	72·982	68·842
Wasserstoff	4·620	5·222	4·911	4·124	5·256	5·300	4·771
Sauerstoff (und N)	10·144	10·118	9·940	10·271	7·172	13·841	15·180
Schwefel	3·765	1·607	1·449	1·178	2·386	0·353	0·472
Asche	20·068	12·472	15·193	23·084	14·795	2·380	2·256
Wasserstoff u. Sauerstoff gebunden	10·062	10·033	9·832	10·205	6·718	14·221	15·727
Freier Wasserstoff	3·502	4·107	3·818	2·990	4·510	3·720	3·024
Heizkraft	5625	6373	6262	5351	6872	6895	6329
Verdampfungskraft	10·48	11·88	11·67	9·97	12·81	12·85	11·80
Verbrennungswärme	2504° C.	2476° C.	2556° C.	2510° C.	2605° C.	2578° C.	2531° C.

(1) Jahresber. f. 1873, 1087. — (2) Ann. chim. phys. [5] 2, 325; Bull. soc. chim. [2] 21, 402. — (3) Am. Chemist 5, 120.

	Sorachi	Kadzuno (Lignit)	Miike	Karatzu	Takashi- ma	Mittel
Feuchtigkeit	2.928	14.346	0.536	2.690	1.320	4.589
Kohlenstoff	77.040	62.149	69.280	69.436	78.633	67.585
Wasserstoff	5.685	8.358	5.524	5.156	5.816	4.979
Sauerstoff u. Stickstoff	11.014	16.395	4.888	11.920	8.721	10.800
Schwefel	0.542	2.116	3.488	1.177	0.659	1.599
Asche	2.791	1.636	16.284	9.621	4.851	10.448
Wasserstoff u. Sauer- stoff, gebunden . .	11.041	17.094	4.149	12.060	8.461	10.800
Freier Wasserstoff . .	4.458	1.459	5.063	3.816	4.876	3.779
Heizkraft	7492	5286	7072	6664	7747	6499
Verdampfungskraft . .	13.96	9.85	13.16	12.42	14.44	12.11
Verbrennungswärme .	2627° C.	2374° C.	2615° C.	2581° C.	2644° C.	2566° C.

Es ist interessant, daß diese Kohlen, obgleich sie ziemlich jung sind (auf Yesso liegen sie im Tertiärgebirge), doch, mit alleiniger Ausnahme des Lignits von Kadzuno, wirkliche bituminöse Kohlen sind.

H. How (1) untersuchte zwei *Kohlen vom Cap Breton* (Neuschottland) und theilt Seine Beobachtungen in Bezug auf Koksausbeute, Aschengehalt und Aschenzusammensetzung mit.

R. Weber (2) behandelte in einem Vortrage die Darstellung *künstlichen Brennmaterials*. Nach Erwähnung der Fabrikation verkohlter Substanzen, der Gasbereitung u. s. w. lenkte Er namentlich die Aufmerksamkeit auf die in neuerer Zeit zur Heizung von Eisenbahnwagen und zu ähnlichen Zwecken vielfach benutzten Holzkohlen-Briquettes. Dieselben sind 1864 von Vuitton erfunden und werden hergestellt durch Pressen eines Gemisches von pulverisirter Holzkohle, Steinkohle, Salpeter und Kleister. Weber theilt mit, daß man diese Kohlenpräparate benutzt zur Erzeugung von Kohlensäure, die in frischen Mauern das Kalkhydrat in Calciumcarbonat verwandeln soll (3).

P. Charpentier (4) bespricht die zweckmässigste Einrichtung von *Feuerungen*. Er kommt zu der Ansicht, daß Gas-

(1) Chem. Soc. J. [2] 18, 325. — (2) Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbe. in Preußen 1873, 168; Dingl. pol. J. 211, 486. — (3) Vgl. übrigens das Verhalten von Kalkhydrat gegen Kohlensäure in Jahresber. f. 1870, 1132. — (4) In einer von J. Robert gelieferten Uebersetzung des französischen

heizung allein rationell ist und daß die Verbrennung von Gas so vorgenommen werden muß, daß das Volum constant bleibt. Näher auf die zum Theil rein mathematischen Betrachtungen einzugehen ist hier nicht der Ort.

Nach der „Badischen Gewerbezeitung“ (1) muß ein *gutes ungefährliches Petroleum* folgenden Bedingungen genügen. Die Farbe des Petroleums soll weiß oder hellgelb und bläulich schillernd sein. — Der Geruch darf nur schwach und nicht unangenehm sein. — Das spec. Gewicht soll nicht unter 0.795 und nicht über 0.804 (bis 12° R.) liegen. — Mit dem gleichen Raumtheil Schwefelsäure von 1.53 spec. Gewicht (gleiche Raumtheile käuflicher englischer Säure und Wasser) geschüttelt soll Petroleum diese Säure nur hellgelb färben, das Petroleum selbst soll theilweise entfärbt werden. — Bis auf 27° R. erwärmt darf Petroleum bei Annäherung einer Flamme sich nicht entzünden oder fortbrennen.

A. Blouin (2) stellte Versuche an, um die Entzündlichkeit des Petroleums zu vermindern. Näheres wurde nicht mitgetheilt.

J. Baird (3) nimmt den *Schmierölen* ihre leichte Oxydirbarkeit durch Erhitzen derselben mit 2 bis 10 Proc. Schwefel, bis letzterer geschmolzen ist. — Als Ergänzung zu der im letzten Jahresberichte (4) enthaltenen Notiz über *Mineralschmieröle* wird erwähnt, daß Tweddle (5) eine Methode gefunden hat, um auch aus leichteren Antheilen des Petroleums Schmieröle von vorzüglicher Güte herzustellen. Mit diesem Fabrikationszweig ist auch die „Eclipse Company“ beschäftigt, deren Präparat auf deutschen Eisenbahnen immer mehr Eingang findet.

K. Helbing (6) untersuchte ein *Erdharz*, das von

Originals : Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie, Januar 1874 in Dingl. pol. J. 211, 421 u. 212, 817. — (1) Bad. Gewerbeztg. 3, 112 in Dingl. pol. J. 211, 76. — (2) Compt. rend. 78, 491 u. 657. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1823; Dingl. pol. 211, 77. — (4) Jahresber. f. 1873, 1093. — (5) Arbeitgeber, Dec. 1873 in Dingl. pol. J. 211, 154. — (6) Ann. Chem. Pharm. 173, 297; Chem. Centr. 1874, 470.

Gümbel in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn in den Voralpen gefunden wurde. Das Erdharz konnte in drei Theile zerlegt werden. In Alkohol und Aether unlöslich blieb eine Masse von der Zusammensetzung $C_{40}H_{62}$ (vielleicht aus einem Terpen $C_{40}H_{64}$ durch Austritt von H_2 entstanden). In Alkohol unlöslich, in Aether löslich war der Theil des Harzes von der Zusammensetzung $C_{40}H_{62}O_2$ (aus dem Kohlenwasserstoff entstanden durch Ersetzung von $2H$ durch $2OH$). Endlich der dritte Theil war in Aether und in heißem Alkohol löslich und hatte die Zusammensetzung $C_{40}H_{60}O_2$. Beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali wurde nur der in Aether und heißem Alkohol lösliche Theil angegriffen, die beiden anderen bildeten eine zähe braune Masse, die auf dem Kali schwamm und allmählich unter Ausgabe von aromatischen Dämpfen sich zersetzte. Concentrirte Schwefelsäure löst alle drei Bestandtheile des Harzes zu braunen Lösungen. Oxydationsgemenge, wie Kaliumchromat und Schwefelsäure, greifen das Harz nicht an. Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe beim Erwärmen im Wasserbade zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten einen Theil, beim Zusatz von Wasser die Gesamtmenge des nitrirten Harzes fallen läßt. — Das Erdharz hat die größte Aehnlichkeit mit einer solchen Substanz, welche Johnston analysirte und welche von Settling Stones in Northumberland stammte. Johnston fand die Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{66}O_2$ entsprechend.

F. Field (1) hielt in der Londoner Society of Arts einen sehr interessanten Vortrag über die *Geschichte der Paraffinindustrie*, auf den näher einzugehen der Raum nicht gestattet.

A. Hilger (2) fand bei der Analyse eines aus *Paraffinöl dargestellten Leuchtgases* folgende Zusammensetzung : 28.91 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe, 54.92 Proc. leichte Kohlenwasserstoffe, 5.65 Proc. Wasserstoff, 8.94 Proc. Kohlenoxyd, 0.82 Proc.

(1) Am. Chemist 15, 169. — (2) Arch. Pharm. [3] 4, 498; N. Rep. Pharm. 33, 605; Chem. Centr. 1874, 440.

Kohlensäure. Das spec. Gewicht des Gases war 0.724. — Die im letzten Jahresberichte (1) erwähnte Abhandlung von T. Wills über die neueren Methoden der *Leuchtgasgewinnung* findet sich auch in vollständiger Uebersetzung in Dingler's polyt. Journal (2).

G. Th. Gerlach (3) setzte Seine Untersuchungen (4) über *Gaswasser* fort. Er theilt zuerst Versuche mit, die ihn überzeugten, daß neben neutralem Ammoniumcarbonat nicht, wie er früher annahm, saures Carbonat vorkommt, sondern daß ein Theil des Ammoniaks frei in dem Gaswasser enthalten ist. Auch ist es nicht richtig im Gaswasser einfach Schwefelammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ anzunehmen; gleich nach der Verbindung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff ist Ammoniumsulfhydrat $(\text{NH}_4 \cdot \text{HS})$ vorhanden, das aber durch die oxydirende Wirkung der Luft bald in Fünffach-Schwefelammonium verwandelt wird. Gerlach liefert sodann eine sehr reiche Zusammenstellung von Analysen von Gaswässern, die er selbst, Grüneberg, Bernhardt und Dupré ausführten. In diesen Tabellen sind die flüchtigen Ammoniakverbindungen, die bei directer Destillation Schwefelsäure zu neutralisiren im Stande sind, von den nicht flüchtigen getrennt, die erst auf Zusatz von Aetznatron Ammoniak liefern. Flüchtige Verbindungen sind Schwefelammonium, Ammoniak, Ammoniumcarbonat; nicht flüchtige sind das Hyposulfit und Sulfat von Ammonium, hauptsächlich aber Salmiak. Die zum Waschen des Gases benutzten Wässer sind in der Regel am reichsten an flüchtigen Ammoniakverbindungen. Am reichsten an Salmiak sind die Gaswässer, die aus Zwickauer Kohlen erhalten wurden, indessen giebt es auch einige russische und englische Kohlen, welche Gaswässer liefern, in denen mehr als die Hälfte des Ammoniaks an Salzsäure gebunden ist. Die verschiedene Zusammensetzung der Gaswässer erlaubt es nicht, einfach mit Hülfe des Aräometers genau den Werth der-

(1) Jahresber. f. 1873, 1096. — (2) Dingl. pol. J. 211, 355 u. 445. — (3) Dingl. pol. J. 212, 417. — (4) Jahresber. f. 1872, 1057.

selben festzustellen. Indessen annähernd ist solche Aräometerprobe doch zu benutzen. Gerlach fand, daß 100 cbcm Gaswasser im Durchschnitt beim Erhitzen mit Natronlauge folgende Anzahl cbcm Normalschwefelsäure neutralisiren :

spec. Gew. des Gaswassers	cbcm Normalsäure	g Ammoniak (NH ₃)
1° B.	38.7	0.658
2° „	77.4	1.316
3° „	116.1	1.974
4° „	154.8	2.632
5° „	193.5	3.290.

Kunheim (1) benutzt seit längerer Zeit die zum Reinigen von Leuchtgas verwendete *Laming'sche Masse* in folgender Weise. Durch Waschen mit Wasser werden Ammoniaksalze gewonnen. Der ungelöste Rest wird mit Kalk behandelt. Doppelcyanüre gehen dabei in Lösung, die nach dem Ausfällen mit Kaliumsulfat Ferrocyankalium liefern. Der bei der Behandlung mit Kalk bleibende Rückstand wird geröstet und liefert dabei schweflige Säure in die Bleikammern, während der Röstrückstand wieder zur Gasreinigung benutzt werden kann. Nebenbei läßt sich auch Schwefelammonium und durch directe Behandlung mit Salzsäure Berlinerblau gewinnen.

George E. Davis (2) veröffentlicht folgende *Analysen von Laming'schen Massen*, die von Gasfabriken an Schwefelsäurefabriken abgegeben wurden :

	1.	2.	3.
Schwefel	64.376	62.358	67.956
Eisenoxyd	14.421	17.112	15.835
Unlösliches	11.052	5.099	8.304
Feuchtigkeit	2.079	5.387	8.960
Kalk	2.399	—	—
Sägespäne	2.470	1.776	1.002
Calciumcarbonat	—	5.135	8.006
Schwefelcyanammonium	2.662	1.324	1.102
Chlorammonium	0.605	—	—
Cyanammonium			
Ferrocyanammonium	—	1.663	—
Berlinerblau	Spuren	0.366	Spuren
	100.064	100.220	100.605.

(1) Aus Beilstein's Bericht über die chemische Großindustrie auf der Wiener Ausstellung in Dingl. pol. J. 211, 76. — (2) Chem. News 29, 30.

Der Röstrückstand solcher Laming'schen Masse hatte folgende Zusammensetzung : Unlösliches 33·386 Proc., Eisenoxyd 52·399, Calciumsulfat 13·315, Schwefel 0·900.

Ch. R. C. Tichborne (1) studirte die Verbrennungsproducte der *Verunreinigungen im Leuchtgas*. Die Zusammensetzung des Gases, ob es reich oder arm an mit leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffen ist, hat grossen Einfluss auf die Verbrennungsproducte der Verunreinigungen. Gas von hoher Leuchtkraft liefert den Schwefelgehalt in Form von schwefliger Säure, Gas von geringerer Leuchtkraft dagegen lässt den Schwefel als Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten entweichen. Das im Leuchtgase vorhandene Ammoniak findet sich in den Verbrennungsproducten in salpetrige Säure oder ein niederes Oxyd von Stickstoff verwandelt.

R. Blochmann (2) setzte Seine Untersuchungen (3) über die Verbrennung des Leuchtgases fort. In der vorliegenden Arbeit hat Er zunächst die *unvollständige Verbrennung* in der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsen'schen Brenners studirt. Die Resultate der Gasanalysen, bei denen das Leuchtgas, die Luft und die Verbrennungsproducte unter dem Verhältniss von 58·91 Vol. Luft auf 41·09 Vol. Gas untersucht wurden, stellt Blochmann in folgender Tabelle zusammen :

	Gasgemisch	
	vor	nach
	der Verbrennung :	
H	19·91	9·14
CH ₄	14·82	13·49
CO	2·26	4·64
C ₂ H ₂	—	0·75
C ₂ H ₄	1·57	0·63
C ₄ H ₂	1·20	0·26
N	46·54	46·54
O	12·25	—
CO ₂	0·45	3·02
H ₂ O	1·00	17·83
	<hr/> 100·00	<hr/> 95·80
Contraction	—	4·20.

(1) Chem. News **30**, 4. — (2) Ann. Chem. **173**, 167. — (3) Jahresber. f. 1873, 1101.

Ferner studirte Blochmann die Veränderung des Leuchtgases durch Hindurchleiten desselben durch ein glühendes Porzellanrohr. Er ermittelte durch Legirungen von bestimmtem Schmelzpunkt, daß die Temperatur des Porzellanrohres unter 1000°C . lag.

Zusammensetzung des Leuchtgases		
	vor	nach
	dem Passiren der glühenden Röhre :	
H	49.57	61.96
CH ₄	86.92	30.49
CO	5.63	5.26
C ₂ H ₄	8.92	1.26
C ₄ H ₂	2.99	0.17
N	0.97	0.86
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.00
C ₂ H ₂	0.06	0.11.

Die Abnahme des Kohlenstoffs durch das Glühen wird erklärt durch Ablagerung von Kohle in der Röhre und durch Bildung von Naphtalin, das sich an den kälteren Stellen der Röhre angesetzt hatte.

W. Stein bespricht in längeren Abhandlungen den Grund für das *Leuchten der Flamme* (1), so wie die Veranlassung des *Entleuchtens* (2) beim Einströmen von fremden Gasen in das Leuchtgas. Das Leuchten der Flamme führt Stein auf die Abscheidung von Kohlenstoffpartikelchen aus Kohlenwasserstoffen durch die hohe Flammentemperatur zurück. Er sucht die Gründe, welche Frankland (3) gegen diese Erklärung geltend machte, zu widerlegen. Das Entleuchten einer Flamme durch Einströmen von Stickstoff, Kohlensäure, Luft u. s. w. (siehe K. Knapp, Jahresber. f. 1870, 162) beruht, wie Stein durch Versuche zeigt, nicht auf einer so bedeutenden Temperaturerniedrigung, daß die Abscheidung von Kohlenstoff dadurch verhindert würde, sondern auf der vermehrten Zufuhr von atmosphärischem Sauerstoff. Durch die Zufuhr von fremden Gasen werden diese mit auf die Temperatur der Flamme erhitzt,

(1) Polyt. Centr. 22, 40; Chem. Centr. 1874, 156. — (2) Polyt. Centr. 22, 302; J. pr. Chem. [2] 9, 180. — (3) Jahresber. f. 1867, 126.

die aufsteigende Gassäule wird vergrößert, sie bewegt sich schneller und zieht daher in größeren Mengen atmosphärische Luft an und in sich. Auch durch das Einströmen des kalten Gases in die heiße Flamme tritt eine jeden Augenblick sich wiederholende stellenweise Abkühlung der Gase im Innern der Flamme ein, es entsteht an der betreffenden Stelle momentan ein Vacuum, dessen Wirkung darin besteht, atmosphärische Luft in die Flamme hineinzusaugen.

Harze, Lacke, Firnisse.

E. Cotterell (1) macht Angaben über die Gewinnung von *Gutta-Percha* auf Malacca. Etwa 50jährige Bäume von *Isonandra gutta* werden gefällt, ihrer Rinde beraubt und der dabei ausfließende Saft gewonnen. Bei Siedhitze wird der Saft eingedickt. Die rohe Gutta-Percha muß nachher von einem Salzgehalt, von mechanischen Verunreinigungen durch Rindenstücke etc. befreit werden. Dazu wird sie unter kaltem Wasser zerkleinert, mit heißem Wasser gewaschen. Darauf wird sie auf 230° F. erhitzt, sie verliert bei dieser Temperatur ihr Wasser und vereinigt sich wieder zu einem Stück. So gereinigt besitzt die Masse das spec. Gewicht 0.979. In drei Sorten kommt sie in den Handel, zwei sind noch roh und unterscheiden sich von einander nur durch ihre Farbe, die dritte, schon in oblonge Stücke geformt, ist wahrscheinlich aus den beiden anderen gemischt. Schließlich bespricht Cotterell die Anwendung der Gutta-Percha in der Pharmacie, als Unterlage für Pflaster, zum Schutze der Haut u. s. w.

Zum *Bleichen von Schellack* (2) wird vorgeschlagen, denselben in 90procentigen Weingeist zu lösen, die Lösung mit Knochenkohle zu vermischen, bis zur Entstehung eines dünnen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 4, 955. — (2) Gewerbebl. f. d. Großh. Hessen 1878, 344 in Dingl. pol. J. 311, 77.

Breies, diesen unter häufigem Umschütteln mehrere Tage der directen Wirkung der Sonne auszusetzen, schliesslich zu filtriren.

A. Peltz (1) stellte Versuche an, um eine *Schellacklösung rasch zu klären*. Nach verschiedenen vergeblichen Arbeiten kam Er zu folgenden zwei Methoden. Eine Lösung von 1 Th. Schellack in 6 Th. Weingeist von 90° Tr. wird mit 1 Th. Kreidepulver geschüttelt und auf 60° C. erwärmt. Bei ruhigem Stehen klärte sich der obere Theil der Lösung rasch, der untere trübe Rest konnte durch Filz leicht filtrirt werden. — Ein anderer Weg der Klärung ist der, daß man die Schellacklösung mit Petroleumäther schüttelt. Dann bildet sich eine helle obere Petroleumschicht und unter derselben die klare Schellacklösung. Die Petroleumschicht trennt sich aber nur scharf von der alkoholischen Lösung, wenn der Schellack in 90procentigem Weingeist gelöst wurde; sobald der Weingeist concentrirter ist, trennen sich die Schichten erst auf Zusatz von etwas Wasser. Die Schellacklösung hinterläßt beim Verdunsten einen leicht sich loslösenden Lack, Zusatz von 1 bis 3 Proc. venetianischen Terpentin hilft diesem Uebelstande ab. Die Methoden gründen sich darauf, daß der nur in heißem Alkohol lösliche Theil des Schellacks, der beim Erkalten der Lösung eine Trübung derselben bedingt (gewöhnlich als „Wachs“ bezeichnet), im Petroleumäther löslich ist und mit den alkalischen Erden unlösliche Seifen bildet.

E. Thorey (2) giebt folgende Vorschriften zur Herstellung von *Leinölfirnis* und *Firnispapier*. Das Oel wird entweder auf directem Feuer auf 200° erwärmt, dann das Oxydationsmittel zugesetzt, das Gemisch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde weiter erhitzt und dann zum Klären hingestellt, oder man erwärmt das Gemisch von Oel und Oxydationsmittel im Wasserbade in einer Porzellanschale 2 bis 3 Tage auf 60 bis 80°. Der so erhaltene Firnis soll dickflüssige Syrupconsistenz haben. Ist er zu zähe

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 387. — (2) Industrieblätter 1874, 229 in Dingl. pol. J. 314, 427.

geworden, verdünnt man mit etwas Terpentinöl. Als Papier, das mit dem Firniß bestrichen wird, empfiehlt Thorey Papyrospapier (Cigarettenpapier). Thorey beschreibt nun speciell 8 Mischungen zum Herstellen von Leinölfirniß. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, sei hier nur erwähnt, daß Er auf 100 Th. Leinöl $3\frac{1}{2}$ Th. Bleioxyd und $1\frac{2}{3}$ Th. Zinksulfat, oder 4 Th. Mennige, oder 5 Th. Bleiessig und 5 Th. Bleioxyd, oder 4 Th. Zinkoxyd, oder 4 bis 6 Th. Manganperoxyd, oder $\frac{1}{2}$ Th. Mangancarbonat, oder $\frac{1}{4}$ Th. Salpetersäure oder endlich 2 Th. Borsäure anwendet. Je nachdem man ein schnell oder langsam trocknendes, nachher klebendes oder ganz trockenes Papier haben will, soll die eine oder andere Mischung benutzt werden. — Das bestrichene Papier wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, indem man es an Fäden aufhängt. In trockenem Zustande muß es in Blechbüchsen und in nicht bewohnten Räumen aufbewahrt werden, weil es häufig zu Selbstentzündung neigt.

J. P. Remington (1) beobachtete, daß Petroleumäther von 0.642 spec. Gew. zum *Extrahiren von harzigen und öligen Drogen* viel weniger tauglich ist, als Alkohol. Die Farbstoffe entzieht der Aether den Drogen, die wirksamen Harze aber bleiben zum größten Theil zurück.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

A. Hatzfeld (2) spricht ausführlicher über die schon im letzten Jahresberichte (3) erwähnte Methode der *Holzconservirung* durch Imprägnirung desselben mit Gerbsäure und Eisenoxydulacetat oder direct durch Eisenoxydultannat. — Bouchérie (4)

(1) Am. Pharm. Ass. Proc. 1873, 592; Pharm. J. Trans. [3] 4, 999. —

(2) Compt. rend. 78, 416 u. 696; Monit. scientif. [3] 4, 491; Bull. soc. chim. [2] 21, 427. — (3) Jahresber. f. 1873, 1105. — (4) Compt. rend. 78, 487; Dingl. pol. J. 211, 480.

vertheidigt den Angriffen von Hatzfeld gegenüber Seine Methode der Holzconservirung mit Kupfervitriol. — Derselbe (1) verwirft die Anwendung von Carbolsäure zur Holzconservirung, auch dieser gegenüber giebt Er Seiner Methode, bei der Kupfervitriol verwendet wird, den Vorzug.

Hubert (2) hält *Eisenoxydhydrat* für das beste *Holzconservierungsmittel*. Er imprägnirt Holz mit dieser Substanz, indem Er eiserne Nägel, die bis in das Innere des Holzes reichen, in dasselbe schlägt oder auch Holz einfach mit Eisendraht umwickelt. Es soll sich dann in der Erde allmählich Eisenrost bilden, der das Holz durchzieht.

Paulet (3) weist durch ein Citat aus der „Histoire de l'Académie“ (vol. de 1705 pag. 38) nach, daß nicht Kyan um das Jahr 1820, sondern Homberg im Jahre 1705 die Anwendung von *Quecksilberchlorid* zur *Conservirung von Holz* in Vorschlag brachte.

P. Jeanmaire (4) hat beobachtet, daß *vegetabilische Gespinnstfasern* nach der Behandlung mit gewissen Oxydationsmitteln von Alkalien leicht zerstört werden. Wenn man Baumwolle oder Flachs mit Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt hat, die Faser mit diesen oxydirenden Gemischen in Berührung liefs, bis die Metallsulfate gebildet sind und dann mit Wasser wäscht, so wird die Faser bei der nachherigen Behandlung mit Lösungen von ätzenden Alkalien oder Alkalicarbonaten brüchig. Schon Lösungen der oxydirenden Salze, welche nur 10 g dieser Verbindungen in 1 l enthalten, üben diese Wirkung aus. Auch alkalische Bäder von Chromsäure und Permangansäure zeigen diese Wirkung. In sehr geringem Grade wirkt auch eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium ähnlich. Jeanmaire kann einen Grund für diese Erscheinung nicht angeben. Er benutzt aber diese Thatsache, um zu erkennen, ob im Zeugdruck Weiß oder Gelb

(1) Compt. rend. 78, 1757; Dingl. pol. J. 218, 360. — (2) Compt. rend. 78, 1112; Dingl. pol. J. 218, 529. — (3) Compt. rend. 78, 1237. — (4) Bull. soc. industr. de Mulhouse 1873, 334 in Dingl. pol. J. 211, 403.

auf einem Grunde von Küpenblau durch Anwendung einer Reservage oder durch Aufdrucken von Säure auf das mit Kaliumchromat imprägnirte Gewebe hervorgebracht wurde. Im letzten Falle werden die weissen Stellen bei Behandlung mit Alkalien mürbe.

Hodges (1) hielt einen Vortrag über *Jute*. Jute ist die Faser von in Bengalen cultivirten Tiliaceen. Namentlich zwei einjährige Pflanzen, *Corchorus capsularis* und *C. olitorius* werden cultivirt. Im März oder April wird der Samen in die Erde gebracht, im August, ehe die Samen der kleinen gelben Blüthen gereift sind, wird geerntet. Die Höhe der Pflanzen beträgt dann gegen 12 Fufs. In Bündel vereinigt werden die Pflanzen 5 bis 6 Tage in Wasser gerottet, dann durch Schwingen das brüchige Holz von der Faser getrennt. In diesem Zustande kommt die Jute nach Europa. In China und auch in Amerika hat man Versuche die Jute zu cultiviren mit gutem Erfolg angestellt. Eine grofse Menge von Jute wird auch in Amerika benutzt zum Packen der Baumwolle. Man sendet diese Jute-Säcke unter dem Namen „Gunny“-Säcke von Indien nach Amerika. Nach Royle stammt diese Faser von *Crotolaria juncea*, eine Pflanze, die in Bengalen „goni“ genannt wird. — Man hatte bisher grofse Schwierigkeiten im Bleichen der Jute. Ein Sohn von Hodges hat diese Schwierigkeiten überwunden, der durch sinnreich construirte Maschinen die Jute in Form von Geweben oder Garn durch Bäder von Alkalien und von den Hypochloriten des Magnesiums und des Natriums nimmt. — Die rohe Jute, etwa 12 Fufs lang, ist gewöhnlich am Fussende etwas holzig. Anfangs nahezu farblos, färbt sie sich bei längerem Liegen dunkel. Mikroskopisch ist sie von Flachs, Baumwolle und Hanf leicht zu unterscheiden durch die sehr schwankende Dicke des inneren Canals und durch die Färbung, die sie erlangt bei der Behandlung mit Anilinsulfat. Wie alle holzigen Substanzen färbt sich die Jute mit einer Lösung von Anilinsulfat befeuchtet, gelbroth.

(1) Chem. News 30, 101.

Hodges suchte die Zusammensetzung der rohen Faser, ihre Veränderung durch Bleichung u. s. w. zu studiren. Bisher war Er nur in der Lage, die schon gerottete Jute zu untersuchen, wie sie von Indien in England eingeführt wird. Er behält sich vor, auch die frische Pflanze zu analysiren. Die gerottete Jute-faser enthält 15.540 Proc. Wasser, 83.131 organische Substanz, 1.329 Asche. Bei 212° F. getrocknet enthielt die Faser folgende Mengen der einzelnen Bestandtheile :

Wachs und Fett (in Aether löslich)	0.285
Gerbstoffe und Farbstoff (in Alkohol löslich)	1.135
Zucker, Pectin u. s. w.	2.427
Lösliche stickstoffhaltige Substanzen	0.512
Unlösliche	2.488
Salze	1.010
Zellstoff	92.248
	<hr/>
	100.000.

Die rohe Faser enthält 0.291 Proc. Stickstoff, die mit obigen Lösungsmitteln erschöpfte Faser enthält noch 0.210 Proc. — Allein über Dundee werden jetzt jährlich 100000 Tons Jute eingeführt, außerdem sind noch London, Liverpool und Glasgow wichtige Häfen für diese Faser. — Die Jute dient für jede Art von rauher Gespinnste und Gewebe, wie Treppenläufer u. s. w. Aber Jute bildet auch ein vorzügliches Material zur Nachahmung von Haaren, zur Fabrikation von Seidenhüten u. s. w.

J. Wiesner (1) liefert einen Bericht über die Ausstellung *vegetabilischer Fasern* in Wien. Er erwähnt nach der Jute das Chinagrass, das seines hohen Preises wegen noch nicht viel Anwendung fand. Ihm nahe steht die Ramiefaser (*Urtica tenacissima*) und der neuseeländische Flachs (*Phormium tenax*), die nach Wiesner große Zukunft haben, wenn man sie nicht zur Fabrikation feiner Gewebe, sondern sehr fester Bindfäden, Seilen u. s. w. verwendet. — Die Yercum-Faser (*Calotropis gigantea*) und die Jete-Faser (*Marsdenia tenacissima*) liefern

(1) Aus dem officiellen österreichischen Ausstellungsbericht Heft 71 in Dingl. pol. J. 313, 525.

Seile von doppelt so großer Festigkeit, als Jute. — Der Sunn-Faser (*Crotolaria juncea*), welche Hodges oben gunny nennt, redet Wiesner sehr das Wort. Diese Faser ist sehr fest und sehr wenig hygroskopisch. — Die Fasern von verschiedenen Hibiscusarten (*H. cannabinus*, *biliaceus*, *Sabdariffa* u. s. w.) wurden namentlich neben Aloëfasern, Ananasfasern und Vacoa von dem französischen Indien ausgestellt. Auf sie lenkt Wiesner die Aufmerksamkeit der Industriellen. — Auch die vegetabilische Seide (Samenhaare von *Asclepiadeen*) war fast nur von französisch Indien vertreten. Wiesner glaubt nicht, daß diese Faser zu Gespinnsten benutzt werden kann, zur Fabrikation von künstlichen Blumen u. s. w. sind sie brauchbar. Die Samenhaare verschiedener Bombaceen gehen als vegetabilische Wolle in den Handel. *Paina limpa* (Brasilien), *Kabok* (holländische Colonien), *Edrédon végétale* oder *Patte de lièvre* (französisch Westindien), *Lana vejétale* (Venezuela) sind solche Pflanzenwollen, die als Polstermaterial vorzügliche Dienste leisten, aber zu Gespinnsten nicht zu verwerthen sind. — Vegetabilisches Roßhaar (*Crin végétal*, *Crin d'Afrique*) wird aus den Blättern einer Segge (*Carex brizoïdes*) und einer Zwergpalme (*Chamaerops humilis*) gewonnen. Drei Fasern (*Ejoo*, *Kitool*, *Caragate*), die von Reunion, von Indien, von Amerika ausgestellt waren, haben eine Länge von 22 cm und Glanz und Festigkeit des Roßhaares.

E. Landrin (1) theilt mit, daß die *Gombopflanze* (*Hibiscus esculentus*), eine in Syrien und Aegypten ihrer Früchte wegen cultivirte Malvacee, benutzt wird zur *Herstellung von Papier*. Die Faser wird in fließendem Wasser rein mechanisch für die Papierfabrikation vorbereitet, eine chemische Behandlung der Faser findet nicht statt. Man erhält aus diesem Material ein Papier, das in Bezug auf Schönheit und Festigkeit mit dem besten Lumpenpapier concurriren kann.

(1) Compt. rend. 79, 1182; Chem. News 30, 284.

Huskisson Adrian (1) spricht sich über die Entstehung der *dendritischen Flecke auf Papier*, die nach den Untersuchungen von Liversidge, Müller u. A. (2) als von Schwefelkupfer gebildet erkannt waren, in folgender Weise aus. Nur geringes, lockeres Papier bekomme solche Flecke, dichtes nicht. Wenn bei dem Walzen des Papiers Bronze- oder Kupfertheilchen auf das lockere Papier kämen, würde das Metall durch das beim Bleichen benutzte Antichlor in Schwefelmetall verwandelt und dieses wandere in den Lücken des Papiers, ähnlich wie zufällig auf das Papier gekommene Tinteflecke, die häufig genau die Form der dendritischen Flecke annähmen.

Eine Auflösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak ist ein vorzügliches *Klebmittel für ungeleimtes Papier* (3). Bestreicht man eine Seite eines Blattes von ungeleimtem Papier mit dieser Lösung, legt ein zweites Blatt auf und presst beide fest auf einander, so haften sie nicht nur an einander, sondern sind selbst bei Siedehitze wasserdicht. Man kann die bekannten *künstlichen Wurstdärme* herstellen, indem man nicht geleimtes festes Papier in obiger Weise zu einer Röhre zusammenklebt und diese nach dem vollständigen Austrocknen durch Behandlung mit Schwefelsäure (2 Vol. rauchender Säure auf 1 Vol. Wasser) und Waschen mit Wasser in Pergamentpapier verwandelt. — Das polytechnische Notizblatt (4) macht durch eine Schilderung der „Papier- und chemischen Fabrik“ in Helfenberg bei Dresden auf die Bedeutung aufmerksam, die die Fabrikation künstlicher Därme heute schon erlangt hat.

In Reimann's Färberzeitung (5) wird geschildert, wie man aus wollenen Stoffen *vegetabilische Faser* entfernt. Zuerst wird beschrieben, wie in einem passenden Ofen die Lumpen mit gasförmiger Salzsäure imprägnirt werden, um nachher einem Wasch-

(1) Chem. Soc. J. [2] 113, 754. — (2) Jahresber. f. 1872, 1063. — (3) Jahresber. des physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1872 u. 1873, 13 in Dingl. pol. J. 213, 361. — (4) Polyt. Notizbl. 1874, 235; Dingl. pol. J. 214, 259; N. Rep. Pharm. 23, 733. — (5) Reimann's Färberzeitung 1874, 171 in Dingl. pol. J. 213, 174.

proceß unterworfen zu werden; sodann wird das sogenannte *Carbonisiren* geschildert, bei der die halbwollenen Stoffe mit Schwefelsäure von 15° B., der man „Zuckersäure“ und Kochsalz zugesetzt hat, $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umlegen des Zeuges in Berührung gebracht, dann noch $1\frac{1}{2}$ Stunden ruhig in der Säure liegen gelassen, darauf die Säure durch Abtriefen entfernt, endlich das Zeug bei 45 bis 50° getrocknet wird. Nachher werden die Stoffe durch Sodalösung, schließlic durch Wasser genommen.

Duclaux, Lechartier und Raulin (1) studirten die Verhältnisse, die für die *chemische Reinigung (Entkletten) der Wolle* die günstigsten sind. Die Entfernung der vegetabilischen Faser aus Wolle wird erreicht durch Tränken der Wolle mit verdünnter Schwefelsäure, Abschleudern der überschüssigen Säure, Erhitzen der Wolle auf höhere Temperatur, Waschen in alkalischen Bädern und Wasser. Die vegetabilische Faser wird leichter von der Säure angegriffen und zerstört, als die Wolle. Um die Wolle vor jeder Gefahr zu schützen, hat man dieselbe vor der Behandlung mit Säuren mit Salzen imprägnirt, wie Alaun, Zinnsalz u. s. w. Die oben genannten Chemiker aber fanden, daß solche Salze den Angriff der Säure nicht mäßigen und die Färbung der Wolle später sehr erschweren. — Um eine ganz gleichmäßige Waare zu erhalten, ist es nöthig, den Ueberschuß an Säure aus der Wolle durch Centrifugen zu entfernen. — Höhere Temperatur beim Erhitzen und Concentration der Säure stehen in umgekehrtem Verhältnisse zu einander :

Temperatur des Trockenlocales	Säuremenge für 2 stün- diges Verweilen im Trockenlocale	Säuremenge für $\frac{1}{2}$ stündiges Verweilen im Trockenlocale
80°	1·5 bis 2 l auf 100 l Wasser	3 bis 7 l auf 100 l Wasser
110°	1 „ 3 l „ „ „	1·5 „ 4·5 l „ „ „
150°	$\frac{1}{2}$ „ 1 l „ „ „	1 „ 1·5 l „ „ „

(1) Bull. soc. chim. [2] 31, 337; Dingl. pol. J. 313, 65; vgl. Jahresber. f. 1873, 1109.

J. Persoz (1) bespricht die Schwierigkeiten, die bei der *Bleicherei von Wollengewebe* zu überwinden sind. Die schweflige Säure, welche gasförmig oder in wässriger Lösung zum Bleichen Anwendung findet, verbindet sich mit den Farbstoffen zu ungefärbten Verbindungen. Die gebleichte Wolle enthält also schweflige Säure und muß daher sehr sorgfältig behandelt werden, damit die schweflige Säure nicht ausgetrieben wird, die Farbstoffe wieder erscheinen. Die schweflige Säure selbst kann durch die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, vielleicht auch namentlich durch gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes in Schwefelsäure übergehen und diese übt natürlich einen Einfluß auf die späteren Operationen (Färben, Drucken), so wie auf das Gewebe selbst aus. Die Anwesenheit von schwefliger Säure wirkt störend auf die schwache Färbung, die man den gebleichten Geweben gewöhnlich durch Spuren von Anilinfarben giebt. Das Blau de Lyon (spirituslöslich) wird durch schweflige Säure nicht verändert; Nicholson's Alkaliblau wird durch schweflige Säure dunkler; Fuchsinviolett wird blau gefärbt; das Violett de Paris wird zuerst blau, nachher verschwindet es ganz; Anilinroth wird ganz entfärbt. Also Blau de Lyon und Fuchsinviolett widerstehen der schwefligen Säure am besten, sie sollte man zum Blauen der gebleichten Wolle benutzen. — Das zum Waschen benutzte Wasser hat den größten Einfluß auf das Gewebe, bis jetzt giebt es kaum Mittel, um Störungen durch das Wasser in billiger Weise zu umgehen. — Sehr vorsichtig muß man sein bei dem Leimen der Gespinnste. Jede Spur von Bleiverbindungen, die in die Schlichte kommt, bringt bedeutende spätere Störungen hervor. Zusatz von Paraffin zu der Schlichte ist durchaus zu vermeiden, Paraffin läßt sich später nicht mehr vom Gewebe entfernen. — Hat man Wollengewebe auf Walzen gewickelt, so darf man niemals mehrere solcher Walzen auf einander legen. Zwischen ihnen ist sonst das Gewebe an einer freiwilligen Ausdehnung oder Zusammenziehung

(1) Monit. scientif. [3] 4, 862.

gehindert und dadurch wird dasselbe verzogen. Die Rollen sollen möglichst auf den Kopf gestellt, müssen aber öfter umgekehrt werden, sonst zieht sich das Wasser an das eine Ende der Rolle und verursacht ein ungleichmäßiges Trocknen, ein Fleckigwerden.

J. Persoz (1) spricht Seine Ansicht aus über die sehr verwerfliche *Ueberbeschwerung der Seide* beim Schwarzfärben, bei der man jetzt bis zu 300 Proc. fremder Stoffe in und auf der Seidenfaser ablagere. Die Faser wird dadurch wesentlich geschwächt, das Gewebe hat eine viel geringere Festigkeit, als die gut gefärbte Seide und ist sehr leicht der Selbstentzündung unterworfen. Da diese namentlich eintritt, wenn die Seide feucht in größeren dicht gepackten Massen der Luft dargeboten wird und wenn beim Färben die Eisenoxydulsalze nicht vollständig oxydirt wären, so übernehmen manche Versicherungsanstalten nur schwarze Seide, wenn nachgewiesen ist, daß die Waare gut getrocknet, daß beim Färben die Oxydation gut vollführt wurde und wenn die Seidenwaaren in höchstens 40 bis 50 kg schweren Packen durch Zwischenlagen von einander getrennt sind, so daß die Luft gehörig kühlend wirken kann.

W. F. Gintl (2) berichtet über die *Appreturmittel* auf der Wiener Ausstellung 1873. Nach einer kurzen Schilderung der Fortschritte in der Kartoffel- und Weizenstärkefabrikation macht Gintl besonders aufmerksam auf die große Ausdehnung, die in neuerer Zeit die Stärkegewinnung aus Reis und Mais erlangt hat. Die Verwerthung des Klebers als Nahrungsmittel hat wenig Fortschritte gemacht. Aber der Kleber wird doch von den Stärkefabriken jetzt in trockener Form in den Handel gebracht und dient als Surrogat für Albumin im Zeugdruck. — In Bezug auf die Fabrikation von Albumin macht Gintl darauf aufmerksam, daß das Blutalbumin bei Weitem noch nicht in solcher Menge hergestellt wird, als man das thun sollte. Die

(1) Monit. scientif. [8] 4, 1113. — (2) Officieller österr. Ausstellungsber. Heft 79 in Dingl. pol. J. 214, 221, 294.

Schwierigkeiten, die die Gewinnung eines ganz farblosen Albumins aus Blut macht, seien noch nicht ganz überwunden. Die größte Menge von Albumin wird daher heute noch aus den Eiern gewonnen. Die Hauptschwierigkeit dieses Industriezweigs ist die rationelle Verwerthung des Eigelbs. In dieser Beziehung hat nach Gintl's Mittheilung namentlich J. Hofmeier in Prag große Fortschritte gemacht, der nach einer nicht näher beschriebenen Methode ein gut conservirbares trockenes Eigelb in den Handel bringt. Die Blutkuchen von der Blutalbumingewinnung werden jetzt getrocknet an Dünger- oder Blutlaugensalsfabriken geliefert. Die aus Casein und Kleber hergestellten Albuminsurrogate finden bis jetzt keine sehr verbreitete Anwendung. — Die Schilderung der Leimfabrikation enthält nichts Wesentliches, was nicht schon in früheren Jahresberichten erwähnt wäre.

Laffitte (1) stellt *Appretur mit Gummi* in folgender Weise her. In einen Eimer destillirten oder möglichst weichen Wassers giebt man einige Handvoll Kleie, rührt um und läßt absetzen. In die klare Flüssigkeit bringt man das Gummi, man erhitzt damit, bis die Masse fadenziehend wird. So wird sie den gewöhnlichen Gummibädern zugesetzt. Man erhält so eine zitternde Gallerte, die eine vorzüglich glänzende und geschmeidige Appretur auf Geweben hervorbringt und diese, da sie unlöslich in Wasser ist, vor den Wasserflecken schützt.

A. Schultz (2) giebt eine genaue Anleitung zur *Fixirung von Farben durch Eisen und Thonerdebeizen auf Baumwolle*. Er berücksichtigt die Färbung mit Katechu, Anilinfarben, Chromorange, Alizarin u. s. w. Es ist nicht wohl möglich, aus den umfangreichen, durch viele praktische Recepte verdeutlichten Abhandlungen Auszüge zu geben.

Derselbe (3) giebt Vorschriften zum *Färben mit Indigo*.

(1) Monit. de la Teinture 1872, Octob.; Bull. soc. chim. [2] 21, 40; Dingl. pol. J. 211, 404. — (2) Monit. scientif. [3] 4, 488, 588, 647, 652, 866. — (3) Monit. scientif. [3] 4, 994 u. 1184.

Gros-Renaud (1) giebt an, daß folgende *Chromoxydbeize* in ähnlicher Weise benutzt werden könnte, wie das Eisenoxydulacetat. 3 kg Kaliumdichromat werden mit 5 l heißem Wasser und 3.33 kg Salpetersäure von 36° B. übergossen. Man setzt der Lösung allmählich ein Gemisch von 4 l Wasser und 0.75 l Glycerin (28° B.) zu. Nach der Reaction erhält man 10.5 l Flüssigkeit von 30° B., die nach einigem Stehen Salpeter auskrystallisiren läßt. Auf 1 l dieser Lösung wendet man 300 g dunkel geröstete Stärke als Verdickungsmittel an. Nach dem Bedrucken mit diesem Gemisch passirt man die Stärke durch ammoniakalisches Wasser und färbt nachher in gewöhnlicher Weise mit Farbholz, Alizarin u. s. w.

G. Welborn (2) fand, daß das *Vandykeroth* aus basischem Bleichromat besteht.

E. Jacquemin (3) beobachtete, daß *Wolle direct mit Chromsäure gelb gefärbt* werden kann. Er behandelt die Wolle zunächst bei 60° C. mit einer Lösung von 1 Th. Soda in 4 Th. Wasser, um ihr die letzten Spuren von schwefliger Säure zu entziehen. Nachher bringt Er die Wolle in ein 30° warmes Bad, welches 60 g Kaliumdichromat, 60 g Schwefelsäure (66° B.) in 40 bis 50 l Wasser enthält. In einigen Minuten ist die Wolle strohgelb, dunklere Nuancen verlangen längere Zeit und höhere Temperatur. Schliesslich wäscht man in fließendem Wasser. — Baumwolle färbt sich unter den angegebenen Verhältnissen nicht. — Auf der Wolle ist die Chromsäure im Stande, sich mit dem Bleioxyd des Bleiessigs zu verbinden, durch schweflige Säure zu Chromoxyd desoxydirt zu werden. Cochenillefarbstoff nimmt diese Chromsäurewolle nicht direct auf, aber Anilinfarben, Gelbholz, Krapp, Orseille, Rothholz u. s. w. vereinigen ihre Nuancen mit denen der Chromsäure. — Chevreul (4) weist darauf hin, daß Er ähnliche Beobachtungen schon 1861 gemacht habe.

(1) Bull. soc. industr. de Rouen 1874, 56 in Dingl. pol. J. 212, 237. —

(2) Pharm. J. Trans. [8] 4, 953; Chem. Soc. J. [2] 12, 1100. — (3) Compt. rend. 72, 523; Dingl. pol. J. 214, 76; Ann. chim. phys. [5] 3, 335. —

(4) Compt. rend. 72, 525.

J. Dingler (1) in Augsburg fabricirt ein Grün, das aus Chromphosphat und Calciumphosphat besteht und welches seiner schönen Nuance und Billigkeit wegen alle Aufmerksamkeit verdient. Wagner nennt es in Seinem Jahresberichte für 1873 „Dinglergrün.“

G. Köthe (2) arbeitete über Plessy's *Chromgrün*. Plessy schrieb vor, daß man zur Erzeugung Seiner grünen Farbe in 10 kg siedendem Wasser 1 kg Kaliumdichromat lösen, zu dieser Lösung 3 l Calciumphosphat und endlich 1.25 kg Zucker zufügen sollte; nach Verlauf der stürmischen Reaction lagere sich am Boden des Gefäßes ein grüner Farbstoff ab. Diese Vorschrift war ungenau, weil Plessy nicht angab, was Er unter Calciumphosphat verstehe. Diese Unklarheit wollte Köthe beseitigen. Directe Versuche zeigten Ihm, daß die oben vorgeschriebene Lösung von Calciumphosphat nicht etwa ein gesättigter Auszug aus Superphosphat sei, sondern daß gute Resultate nur erhalten würden, wenn man unter Calciumphosphat die Lösung von Knochenasche in Salzsäure, die frei von freier Salzsäure sei, verstehe. Unter dieser Voraussetzung bekommt man ein Grün, in welchem Calciumphosphat, Chromphosphat und Wasser enthalten ist. Wendet man von der Lösung von Calciumphosphat nicht so viel an, daß sämmtliches Chrom an Phosphorsäure gebunden werden kann, so hat die Farbe eine andere Zusammensetzung, sie enthält dann neben Chrom- und Calciumphosphat freies Chromoxydhydrat und Kaliumphosphat. Das Kaliumphosphat konnte nicht durch Wasser entfernt werden. Höchst wahrscheinlich ist dasselbe in Form eines Doppelphosphats in der Farbe enthalten. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtungen unterstützt. Eine Mischung von Kaliumdichromat, Zucker, Phosphorsäure und Wasser gestand, nach der Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, zu einer Gallerte. Löste man diese in wenig Salzsäure auf und versetzte die Lösung mit

(1) Dingl. pol. J. 313, 582. — (2) Dingl. pol. J. 314, 59; Chem. Centr. 1874, 738.

Alkalicarbonaten, so entstand, ehe die Flüssigkeit neutral war, ein körniger hellgrüner Niederschlag, in welchem neben Chromphosphat ein Phosphat der Alkalimetalle enthalten war. Diese Verbindungen werden im Laboratorium von K. Birnbaum, in welchem Köthe diese Untersuchungen durchführte, weiter studirt.

E. Fleischer (1) arbeitete über *Barytgrün*. Wenn man eine siedend heiße Lösung von Kaliummanganat mit Chlorbaryum versetzt, so bekommt man einen körnigen, aber nicht krystallinischen Niederschlag von Baryummanganat. Diese Verbindung hat eine violette, fast blaue Farbe, läßt sich gut auswaschen und auf einem Filter sammeln. Bis auf dunkelste Rothgluth erhitzt verliert dieser Körper zuerst seine Farbe, er wird fast weiß. Erhitzt man ihn aber bei Luftzutritt stärker, so wird die Substanz grün bis grünblau, bei Ueberschreitung der hohen Rothgluth aber wird die Farbe dauernd zerstört unter Reduction der Mangansäure. Kaliumpermanganatlösung giebt mit Chlorbaryum einen pfirsichblüthfarbenen Niederschlag, der indessen beim Erhitzen nicht grün wird, sondern sehr rasch die braune Masse liefert, in die auch schließlic das oben geschilderte Barytgrün überging. Am feurigsten wird die Farbe, wenn man Baryummanganat mit etwa 20 Proc. Baryumhydrat mischt und dann bei Luftzutritt glüht. Der Gehalt an freiem Baryt scheint die Farbenschönheit zu bedingen. — Die so erhaltene Farbe ist schöner als die nach Rosenstiehl (2) (Schmelzen von Baryumhydrat mit Kaliumchlorat und Manganperoxyd) und gleichmäßiger, als die durch Schmelzen von Baryumnitrat mit Manganperoxyd dargestellte. Gegen Säuren und Alkalien ist diese neue grüne Farbe sehr beständig.

H. de Fontenay (3) untersuchte ein *ägyptisches Blau* aus den römischen Ruinen bei Autin. Die Substanz bildet kleine runde Bruchstücke von dem Umfange einer Kinderspielkugel,

(1) Archiv Pharm. in Dingl. pol. J. 311, 820; Monit. scientif. [3] 4, 926. — (2) Jahresber. f. 1864, 822. — (3) Compt. rend. 79, 908; Ann. chim. phys. [5] 3, 193; Dingl. pol. J. 312, 84.

zelligem Gefüge, rauh im Anfühlen und im Mörser leicht zerreibbar. Das Pulver ist türkisblau, aber viel weniger schön, als das ganze Stück. Vor dem Löthrohr giebt es eine braune Fritte und die Reactionen des Kupfers. Säuren, selbst concentrirte, wirken nicht auf die Masse ein. Die quantitative Analyse ergab: Kieselerde 70·25 Proc., Kupferoxyd 16·44 Proc., Eisenoxyd und Thonerde 2·36 Proc., Kalk 8·35 Proc., Natron 2·83 Proc. Kobalt war nicht zu finden. — Es gelang Fontenay, diese Farbe künstlich nachzuahmen durch Erhitzung eines Gemisches von 70 Th. Sand, 15 Th. Kupferoxyd, 25 Th. Kreide und 6 Th. Soda. Man muß sehr langsam die Temperatur auf 1000° steigern, darf diese nicht überschreiten, aber eine Zeit lang constant erhalten. Die Bildung der Farbe beginnt auf der Oberfläche und dringt allmählich ins Innere. Zuweilen bilden sich solche blaue Massen in Porcellanöfen zufällig.

A. Scheurer (1) wendet *Berlinerblau* zum Drucken und Färben in folgender Weise an. 100 Th. trockenes Berlinerblau, 50 Th. Weinsäure, 190 Th. Ammoniaklösung und 150 Th. Wasser werden vermischt. Die Lösung wird auf das Gewebe gebracht, beim Drucken nach Verdickung mit Tragantschleim. Nach dem Trocknen passirt man das Zeug durch ein Säurebad, in welchem sofort das Blau erscheint.

Ch. Benner (2) schildert ein Verfahren, um die feine *Vertheilung von Farben*, wie Ultramarin, Chromgrün u. s. w. zu erkennen. Die Farbe wird mit Wasser angerieben und der Brei mit Wasser so verdünnt, daß 2 g Farbe auf 300 g Wasser kommen. In diese Flüssigkeit hängt man dann einen Streifen lockeren Zeuges (am besten Calico) und beobachtet, wie hoch die Farbe in diesem Streifen aufsteigt. Je höher dieselbe wandert, um so feiner ist das Pulver. Ultramarin läßt sich so leicht prüfen, weniger gut Chromgrün. Ein Gemisch von Ultramarin

(1) Bull. soc. Mulhouse 1874, 877 in Dingl. pol. J. 314, 170. —

(2) Bull. soc. Rouen 1874, 2, 37 in Dingl. pol. J. 314, 243.

und Chromgrün wandert nicht im Zeuge. Ockerfarben thun das erst, wenn sie fein geschlämmt sind.

Ein Arbeiter giebt folgende Vorschriften zur Herstellung von *Orseillefarben* (1). *Flüssige Orseillefarben* bekommt man, wenn man 136 kg der Flechten mit 545 l Ammoniak von 3° B. einen Tag und eine Nacht macerirt, darauf die Lösung sechs Wochen in geschlossenen Kesseln durch Dampf erhitzt, in denen sie jeden Tag etwa fünf Minuten lang gerührt wird bei offenem Deckel. — *Orseille-Paste* gewinnt man durch Behandlung von 22·68 kg Flechten mit 45·36 l Ammoniak von 8° B. Acht Tage lang erwärmt man dieses täglich einige Male gemischte Gemenge und fügt sodann zu der abgezogenen Lösung 9·072 kg Schwefelsäure und 90·720 kg Kochsalz. — *Orseille-extract* (Cudbear) fabricirt man wie Orseilepaste, nur fügt man der erhaltenen Lösung keine Schwefelsäure und Kochsalz zu, sondern verdunstet die Lösung einfach zur Trockne und pulvert den Rückstand. — *Orseilleblau* erhält man durch kaltes Digeriren von 45·36 kg Flechten mit 136·36 l Ammoniak von 6° B. während etwa 10 Wochen.

A. Rosenstiehl (2) stellte *Untersuchungen über die Krappfarbstoffe* an. Er isolirte die vier nach Schützenberger und Schieffert in dem Krapp enthaltenen Farbstoffe, Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin und Purpurinhydrat und untersuchte die Färbung durch diese einzelnen Farbstoffe, so wie das Verhältniß, in dem diese Körper in chemischer Beziehung zu einander stehen. Das Alizarin reinigte Er durch Erhitzen mit schwach alkalischem Wasser auf 200° und nachheriges Umkrystallisiren. Alizarin, in destillirtem Wasser vertheilt, färbt die gebeizten Gewebe nur sehr wenig. Um die Beize zu sättigen ist es nöthig, dem Färbebade in Wasser gut zertheilte Kreide zuzusetzen und zwar wird die Färbung um so satter, je mehr sich der Kreidezusatz dem Verhältniß nähert, daß sich

(1) Monit. scientif. [8] 4, 1188. — (2) Compt. rend. 79, 680, 764; Bull. soc. chim. [2] 33, 571; Chem. News 30, 248; Dingl. pol. J. 214, 485.

Monocalciumalizarat bilden kann. Mit Thonerdebeizen bekommt man mit reinem Alizarin eine viel violetttere Nuance, als mit gewöhnlichem Alizarin. — Das Pseudopurpurin ($C_{14}H_8O_6$) färbt nur in destillirtem Wasser vertheilt, da seine Calciumverbindung nicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird, wie die Alizarincombination. Mit Thonerdebeizen giebt Pseudopurpurin ähnliche Nuancen wie Alizarin, mit Eisenbeizen liefert es ein Grauviolett. Die beiden Farben sind aber so unecht, daß sie schon durch Seifenbäder geschwächt werden. Das Pseudopurpurin ist übrigens sehr unbeständig. Schon mit Alkohol von 90° Tr. oder mit Wasser siedend behandelt verwandelt sich das Pseudopurpurin nach wenigen Stunden in ein Gemisch von Purpurin ($C_{14}H_8O_5$) und Purpurinhydrat. Die hier eintretende Reduction verläuft ganz auf Kosten des Pseudopurpurins. Sie geht sogar noch weiter und liefert, wenn auch kleine Mengen, von Purpuroxanthin, einem mit Alizarin ($C_{14}H_8O_4$) isomeren Körper. Schneller verläuft diese Reduction, wenn man rohes Pseudopurpurin oder ausgewaschenen Krapp mit angesäuertem Wasser oder einer Alaunlösung behandelt. Da nun Garancine, Garanceux und Krappextracte aus dem Krapp durch Einwirkung von heißen verdünnten Säuren dargestellt werden, so können sie kein Pseudopurpurin mehr enthalten, sein Vorkommen beschränkt sich allein auf die Krappblume und Kopp's Purpurin. Das Pseudopurpurin spielt also in der Färberei nur eine Rolle durch seine Verwandlung in Purpurin. — Das Purpurin, aus dem Pseudopurpurin durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° oder Sublimation gewonnen, färbt direct in destillirtem Wasser. Kreidezusatz wirkt schädlich, sobald mehr Kalk zugeführt wird, als dem Monocalciumsalz entspricht. Das Roth, welches Purpurin mit Thonerdebeizen liefert, wird im Seifenbad von seinem Violettschick befreit, das Violett mit Eisenbeizen verliert im Seifenbade an Intensität. — Das Purpurinhydrat hat Rosenstiehl sich dargestellt durch Fällen von Purpurin aus einer alkalischen oder alaunhaltigen Lösung durch Säuren. Seine Färbekraft unter Anwendung von kalkhaltigem Wasser ent-

spricht ganz der des Alizarins, nur sind die Farben nicht so beständig gegen das Licht. — Kein Krapproth, kein Fleurrosa ist mit Alizarin allein herzustellen, es ist dabei die Mitwirkung von Purpurin und dessen Hydrat nöthig. Mischungen von beiden lieferten Rosenstiehl genau die Farben, die man durch Krapp erhält. — Purpuroxanthin, das oben erwähnte Reductionsproduct des Pseudopurpurins, stellt man am leichtesten her durch Einwirkung von gewöhnlichem Phosphor auf eine alkalische heiße Lösung von Purpurin. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle filtrirt und dann mit Wasser gefällt. Das lebhaft gelb gefärbte Pulver löst sich in Alkohol, Benzin, Essigsäure, in Alkalien und in Alaunlösung. Aus letzterer scheidet es sich beim Erkalten wieder aus. Seine Verbindungen mit Kalk und Baryt lösen sich mit Orangefarben in Wasser. Beim Sublimiren liefert es Nadeln wie Alizarin. Thonerde- und Eisenbeizen werden von dem Purpuroxanthin nicht gefärbt. Das Purpuroxanthin ist mit dem Alizarin isomer und liefert wie dieses bei weiterer Reduction Anthracen. — Auch das von Lalande durch Oxydation des Alizarins erzeugte Purpurin unterwarf Rosenstiehl der Reduction. Er erhielt auch dabei Purpuroxanthin. — Rosenstiehl untersuchte auch die Oxydationsproducte von zwei weiteren Isomeren des Alizarins. *Chrysophansäure* lieferte in concentrirter Aetzlauge auf 195° erhitzt ein Product, das die färbenden Eigenschaften der Krappfarbstoffe besitzt. Es löst sich leichter in Weingeist als Chrysophansäure und scheidet sich aus dieser Lösung als dunkelrother krystallinischer Niederschlag ab. Dieser neue, mit dem Purpurin wahrscheinlich isomere Körper färbt Thonerdebeize granatroth, Eisenbeize schwach grünblau. — *Anthraflavinsäure* liefert beim Erhitzen mit Aetzlauge unter Violettfärbung der Flüssigkeit zwei Stoffe. Der eine löst sich in Benzin, färbt wie Alizarin, ist aber in Alaun unlöslich; der andere ist in Benzin schwer löslich, löst sich in Alkohol, ist in Alaunlösung schwer löslich, färbt Thonerdebeize wie Purpurin. Anthraflavinsäure liefert also zwei Isomere des Purpurins.

Nach Reimann's Färberzeitung (1) äusserte sich die „société industrielle de Mulhouse“ in Bezug auf die *Zukunft des Krappbaues* dahin, dass man allerdings die Fabrikation des künstlichen Alizarins nicht unterdrücken würde, dass aber trotzdem der Krappbau nicht nur nicht vermindert, sondern eher vermehrt werden müsste. Das künstliche Alizarin gebe andere Nuancen, als das natürliche, da letzteres Purpurin enthielte, künstliches Purpurin aber noch nicht bekannt sei. Zur Herstellung der gelblichen Nuancen werde man stets Krapp nothwendig haben. Es sei demnach eine Entwicklung der Alizarin-industrie und des Krappbaues zu erwarten.

A. Rieu (2) macht darauf aufmerksam, dass der Kampf zwischen *künstlichem Alizarin und Krapp* ersterem besonders leicht gemacht würde durch grosse Gleichgültigkeit der Krapp-producenten. Wenn man sich bemühen würde, durch sorgfältige Samenzucht u. s. w. einen möglichst alizarinreichen Krapp zu cultiviren, glaubt Er, würde das künstliche Alizarin in dem Kampfe unterliegen.

A. Romegialli (3) spricht in einer längeren Abhandlung über *Türkischrothfärberei* namentlich über die Rolle, welche die Thonerde-Oelsäureseife dabei spielt und kommt zu der Ansicht, dass sich ein aus Alizarin, Fettsäure und Thonerde gebildeter Lack auf die Faser ablagere.

Für die von Leuchs in Vorschlag gebrachte *Zinkküpe* für Wollfärberei ist folgende Zusammensetzung (4) bewährt gefunden: Auf eine Küpe von 500 l löst man 30 Pfd. krystallisirte Soda in Wasser auf, rührt 2 Pfd. angeriebenen Indigo hinzu, wirft 15 Pfd. Zinkstaub in diese Flüssigkeit, rührt gut durch und vollendet die Mischung durch Zusatz von 15 Pfd. Ammoniakflüssigkeit und der Auflösung von $1\frac{1}{2}$ Pfd. Ammoniumcarbonat. Man lässt in der Küpe absetzen, erwärmt dann auf 50 bis 62 C. und kann auf der klaren Küpe sofort färben.

(1) Reimann's Färberzeitung 1878, Nr. 46; Dingl. pol. J. 311, 246. —

(2) Monit. scientif. [3] 4, 92. — (3) Gazz. chim. ital. 1874, 256; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1296. — (4) Reim. Färberzeitung in Dingl. pol. J. 311, 402.

J. Martenson (1) schlägt folgenden Weg ein, um ein haltbares *Lackmusextract* herzustellen. Man extrahirt Lackmus mit heißem Wasser, dampft bis auf ein kleines Volum ein und fällt dann den Farbstoff in schmierigen Flocken durch Zusatz von 80procentigem Alkohol. Nach etwa 20 Stunden gießt man den Alkohol, der einen gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff aufgenommen hat, ab und löst die Flocken wieder in Wasser. Durch ihren Gehalt an Kaliumcarbonat färben diese die Lösung schwarzblau. Man versetzt nun mit Schwefelsäure bis zur Weinrothfärbung, kocht einige Minuten zur Austreibung der Kohlensäure und fügt darauf Kalkwasser zu bis zur deutlichen Blaufärbung. Nach 24 Stunden gießt man die geklärte Lösung ab, concentrirt auf ein kleines Volum, läßt das Kaliumsulfat auskrystallisiren, filtrirt die dickliche Lösung durch Baumwolle ab, versetzt sie sodann mit Glycerin und dampft auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne. In diesem Zustande hält sich das Extract beliebig lange.

O. Witt (2) theilt mit, daß eine Classe von *neuen Farbstoffen* jetzt in den Handel käme, die von E. Croissant und L. Bretonnière (3) erfunden sei. Diese Farben sind nichts anderes als die Producte von Schmelzen verschiedener Kohlenhydrate mit Sulfhydraten der Alkalimetalle. In Wasser sind die hier gebildeten Alkalisalze der „Mercaptosäuren“ löslich, aus der wässerigen Lösung werden sie durch Metallsalze, Kaliumchromat, Gummilösung u. s. w. gefällt. Die Farben besitzen, da ein Theil der Schmelze weitere Zersetzung erleidet, einen intensiven Mercaptangeruch. Die Färbung mit den Farben ist sehr einfach. Man tränkt das Gewebe mit der Lösung und bringt dann irgendwie die Farbe zum Coaguliren. Beim Zeugdruck bringt man irgend eine Metallbeize auf das Gewebe, fixirt dieselbe und färbt in der Farbflotte aus. Auch A. Ott (4)

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 194; Chem. Centr. 1874, 406. —

(2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1530 (Corresp.) u. 1746. — (3) Bull. soc. chim. [2] 31, 42 in Dingl. pol. J. 311, 404. — (4) Chem. News 30, 170.

macht Mittheilungen über diese Farben. Die *Chem. News* (1) geben genaue Färbevorschriften.

E. Jacquemin (2) macht darauf aufmerksam, daß die vegetabilische Faser zur *Färbung mit Anilinfarben* nicht allein durch das Animalisiren vorbereitet werden könnte, daß auch die Verwandlung der Cellulose in Schiefsbaumwolle zu diesem Zwecke genüge. Indessen ist es in Bezug auf die Farbenaufnahme nicht gleichgültig, in welcher Form der Stickstoff in einer organischen Substanz enthalten ist. Oxamid konnte Jacquemin selbst beim Erwärmen auf 80° nicht mit Fuchsin färben.

W. Skey (3) macht darauf aufmerksam, daß nicht allein amorphe chemisch präparirte Kieselsäure (4) im Stande sei, *Anilinfarben* zu absorbiren, sondern daß auch reiner Quarz, Aluminiumsilicate, Silicate von Kalk und Magnesia, Thone (letztere namentlich bei Gegenwart von Salzen), Anilinfarben leicht aufnehmen. Carbonat und Sulfat von Calcium, Baryum u. s. w. üben keine absorbirende Wirkung auf Farbstofflösungen aus. Eine Reihe von Metalloxyden und Metallsulfiden wie die von Zink und Quecksilber nehmen die Farben aus Lösungen fort. Ebenso besitzen Harze, Fette und Paraffin Absorptionsvermögen für Anilinfarben.

Nach Böttger (5) dient eine etwas concentrirte Lösung von Fuchsin in einer alkoholischen Lösung von Schellack als *Goldlack für Leder*. Ein einmaliges Bestreichen von Leder mit diesem Lack ertheilt demselben Goldkäferglanz.

K. Kruis (6) stellte Versuche an um festzustellen, ob die Kupferverbindungen in den Mischungen für *Anilinschwarz* durch andere Metallsalze ersetzt werden könnten. Er fand, daß ähn-

(1) *Chem. News* 30, 180. — (2) *Bull. soc. chim.* [2] 31, 487; *Compt. rend.* 78, 1806; vgl. übrigens F. Kuhlmann, *Jahresber. f.* 1856, 821. — (3) *Chem. News* 30, 45. — (4) *Jahresber. f.* 1870, 1285; f. 1871, 1111. — (5) *Jahresber. des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.* 1873, 17 in *Dingl. pol. J.* 313, 531. — (6) *Dingl. pol. J.* 313, 347; vgl. übrigens Lightfoot, *Jahresber. f.* 1872, 1076.

lich wie Kupfer Eisen und Mangan wirken, andere Metalle schwächer, daß man aber das schönste Schwarz mit Cercombinationen erhalte. Kruis empfiehlt, das zweifach-schwefelsaure Cer anzuwenden. Man hat von diesem Salze nur den vierten bis fünften Theil nothwendig von der gewöhnlich angewandten Menge Schwefelkupfer. Das Cer-Anilinschwarz ist durchaus echt, greift die Faser nicht an. In den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, es erlangt erst volle Schwärze in einem schwach alkalischen Bade.

A. Kielmeyer (1) giebt folgende Vorschrift für *Anilinschwarz mit ferrocyanwasserstoffsauem Anilin*. 5 Th. Weinsäurekrystalle werden in 10 Th. kochendem Wasser, ebenso 4 Th. Kaliumchlorat in 12 Th. kochendem Wasser gelöst, die Lösungen mit einander vermischt, dann 20 Th. kaltes Wasser und 3 Th. Anilinöl zugesetzt. Nach Auskrystallisiren des Weinsäurekalks zeigt die Lösung von chloresauem Anilin das spec. Gewicht 6.75° B. — Andererseits werden 14 Th. Wasser und 3 Th. engl. Schwefelsäure miteinander gemischt und nach dem Erkalten 7 Th. Ferrocyankalium in groben Stücken in die verdünnte Säure gehängt. Nach einigen Tagen hat sich die Bildung von Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoff vollzogen. Zu 100 Th. dieser Lösung giebt man 128 Th. Wasser und 20 Th. Anilinöl. — Mit diesen beiden Anilininlösungen erzeugt man nun Anilinschwarz, indem man 34 Th. chloresaures Anilin, 12 Th. Ferrocyananilin, 34 Th. Wasser und 12 Th. Tragant schleim (128 g im Liter) mit einander mischt, auf das Gewebe bringt, dämpft, nachher in Wasserglas oder Seifebad behandelt. Die obige Vorschrift ist für eine Bodenfarbe eingerichtet, man kann sie aber leicht z. B. durch Zusatz von 9 Th. Stärke so verdicken, daß sie auch als Eindruck oder Walzenfarbe dienen kann. — Auch Wehrlin und E. Schlumberger (2) beschäftigten sich mit diesen Salzen. Wehrlin stellte ferro- und

(1) Dingl. pol. J. **214**, 324. — (2) Bull. soc. indust. Mulhouse 1874, 386 u. 390 in Dingl. pol. J. **214**, 327.

ferrocyanwasserstoffsäures Anilin in fester Form dar. Durch Einwirkung von Weinsäure auf Ferrocyankalium erhielt Wehrlin eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure von 23° B. Trägt man in diese unter Vermeidung einer Temperatursteigerung über 50° Anilinöl mit der Vorsicht ein, daß die Lösung schwach sauer bleibt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ferrocyanwasserstoffsäures Anilin in weißen Blättchen aus, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet sich halten, aber sich schon bei 50° gelb, dann schnell dunkler färben. Das Salz reagirt neutral, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aldehyd und in Wasser. Mit Kaliumchlorat, Salmiak und Stärke vermischt liefert es ein vorzügliches Anilinschwarz durch einfaches Dämpfen; ebenso erhält man ein schönes Schwarz, wenn man ferrocyanwasserstoffsäures Anilin und chloresaures Anilin mischt und mit Stärke verdickt. — Das Salz für sich mit Stärke verdickt aufgetragen und nach 24stündigem warmem Verhängen durch ein Bad von Kaliumdichromat genommen liefert ein ziemlich echtes Grau, beim Dämpfen ein unechtes Blau. Genau wie das ferrocyanwasserstoffsäure Anilin wurde auch die entsprechende Verbindung der Ferridcyanwasserstoffsäure erhalten. Dieses Salz bildet violettschwarze Blättchen, die in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in Alkohol, Aldehyd und Wasser leicht löslich sind. Es liefert ähnlich Schwarz, Grau und Blau wie die Ferrocyanwasserstoffverbindung. — E. Schlumberger stellt ferrocyanwasserstoffsäures Anilin her, indem Er 2 kg Anilinöl mit 2 kg Salzsäure (19° B.) vermischt, andererseits 2·4 kg Ferrocyankalium in 4·2 kg Wasser auflöst und nach dem Erkalten der letzteren Lösung auf 56° beide Flüssigkeiten mit einander vereinigt. Nach vollständiger Abkühlung erhält man einen Krystallbrei von ferrocyanwasserstoffsäurem Anilin, dessen gesättigte Lösung nur 3·75° B. zeigt. Man erhält aus obigen Mengen 4·7 kg feuchtes Salz. — Das ferridcyanwasserstoffsäure Anilin läßt sich nach der angedeuteten Methode nicht erhalten. — Auch Schlumberger empfiehlt dieses ferrocyanwasserstoff-

saure Anilin für Anilinschwarz in ähnlicher Weise, wie Kielemeyer und Wehrlin.

E. Lauber (1) giebt folgende Vorschrift für *Anilingrau*. In 3·5 l Wasser löst man 625 g Kaliumchlorat, nach dem Abkühlen werden 6·5 l Gummiwasser (à 1 kg), 312·5 g Chlorammonium, 1500 g Kaliumchromtartratlösung von 30° B., 200 g Anilin und 1160 g Weinsäure zugesetzt, das Ganze tüchtig gerührt bis zum Auflösen sämtlicher Salze. Die Lösung von Kaliumchromtartrat bekommt man, indem man in 3 l warmen Wassers 960 g Kaliumdichromat auflöst, die Lösung auf 35° R. abkühlt und dann unter Vermeidung von Erwärmung 1440 g Weinsäure fein gepulvert einträgt. An Stelle der als Reduktionsmittel benutzten Weinsäure liesse sich zweckmässig auch Zucker, Weingeist u. s. w. anwenden. Mit dem obigen Gemische werden die Stoffe unter der Vorsichtsmaassregel bedruckt, dass sie die Trockenplatten nicht berühren und dass sie diese nach vollendetem Druck rasch verlassen. Nach dem Druck werden die Stücke 48 Stunden lang in einen auf circa 32° C. erwärmten Raum gehängt, dann in fließendem Wasser eine Stunde gewaschen, getrocknet und appretirt. — Durch Verdünnung mit Gummiwasser lassen sich hellere Nuancen erreichen. Das Grau ist sehr echt, es erträgt alle Behandlungen des Alizarinroth, wobei nur die Zinnsalzpassege weggelassen wird.

M. Ballo (2) beobachtete die Bildung eines *Naphtalinfarbstoffes* beim Erhitzen von gleichen Molekülen Naphtylamin und Bromnaphtalin im offenen Kolben bis nahe zum Sieden. Die dunkelroth gefärbte Masse gab an Aether einen Farbstoff ab, der beim Verdunsten des Aethers in Form eines blauen Pulvers zurückblieb, welches sich in Alkohol mit violetter Farbe löste. Dieses Pulver ist das bromwasserstoffsäure Salz einer Base, die aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Ammoniak in

(1) Musterzeitung 1874, Nr. 1 in Dingl. pol. J. 211, 490. — (2) Dingl. pol. J. 211, 301.

Form von blauen Flocken gefällt wird. Diese Flocken in Alkohol gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure abgedampft liefern metallisch glänzende Salze der Base. — Die Natur der Base konnte Ballo noch nicht feststellen. Die Ausbeute ist sehr gering. Es ist gleichgültig, ob man auf 1 Mol. Naphtylamin 1 oder 2 Mol. Bromnaphtalin nimmt. Im zugeschmolzenen Rohre bildet sich der Farbstoff nicht, die Mitwirkung der Luft scheint nöthig zu sein.

A. Ott (1) schildert die technische Ausführung der Fabrikation von *künstlichem Alizarin* nach der Methode (2), welche Gräbe, Liebermann und Caro sich patentiren ließen.

E. Lauber (3) giebt folgende Vorschrift zum *Färben mit künstlichem Alizarin*. In Wasser von 70° R. wird das Alizarin mit Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. Kreide (je nach dem Säuregehalt des künstlichen Alizarins) eingerührt, hierauf die gekühlotheten, gewaschenen und ausgerungenen Stücke eingetragen. Nach 8 bis 10 Minuten, während welcher das Zeug in Bewegung gehalten bleibt, ist die Färbung vollendet. Dann werden die Stücke in warmem, hierauf in kaltem Wasser gewaschen, nachher ganz wie die Fleurs-Artikel behandelt, nur haben die Stoffe hier weniger Seifenpassagen nöthig. Das erste Seifen geschieht bei 45° R. mit $\frac{1}{2}$ kg Seife pro 100 m Zeug und währt 45 bis 60 Minuten; ebenso das zweite; das dritte wird bei 60 bis 70° R. ausgeführt. Nach jeder Seife wird das Stück mehrmals gewaschen. Wenn das Zeug genügende Seifenpassagen durchgemacht hat, gelangt es 20 bis 30 Minuten in ein 25° R. warmes Bad, welches in 700 l Wasser 2 l Chlorkalklösung von 8° B. enthält. Nachher wird gewaschen, getrocknet, appretirt. Schwarze Muster erzeugt man mit Anilinschwarz.

Marx (4) veranlafte C. Fischer zu Versuchen über die Verwendbarkeit des *Cörolignons* im Zeugdruck. Der durch Be-

(1) Monit. scientif. [8] 4, 1181. — (2) Jahresber. f. 1870, 571 u. 1242. — (3) Musterzeitung 1873, Nr. 45 in Dingl. pol. J. 211, 157. — (4) Gewerbeblatt aus Württemberg 1874, 85; Dingl. pol. J. 212, 355.

handlung eines Theiles vom Buchenholztheeröle mit Kaliumdichromat und Weinsäure oder Eisenoxydsulfat von Reichenbach zuerst hergestellte und „*Cedrivot*“ genannte Farbstoff wurde in neuerer Zeit von Lettenmeyer als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Destillationsproducte von Holz gewonnen und von Liebermann, der verschiedene Derivate desselben herstellte, *Cörulignon* genannt. C. Fischer wandte das von Liebermann beschriebene Hydrocörulignon an, welches man beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Cörulignons mit Wasser bekommt. Mischt man diesen in Teigform erhaltenen Stoff mit druckrechtem Gummiwasser, druckt auf Seide oder Wolle und dämpft, so erscheinen die bedruckten Stellen farblos. Wäscht man dann das Verdickungsmittel aus und nimmt durch eine Lösung von Kaliumdichromat oder Eisenchlorid, so tritt an den bedruckten Stellen eine lebhafte Orange-färbung auf. Baumwolle läßt sich nicht so bedrucken.

Bib anow (1) untersuchte das Verhalten von *Farbstoffen gegen Reagentien*. Die Färbeproben stellte sich Bib anow, bis auf einige wenige, selbst her mit aus zuverlässiger Quelle stammenden Farben. Die Farbstoffe wurden in gewöhnlicher Weise auf Baumwolle, Wolle und Seide gebracht und in der Weise geprüft, daß man Tropfen der Reagentien auf die Färbeproben brachte und die Veränderung der Farbe constatirte. Als Reagentien wurden benutzt : Essigsäure von 8° B., Salzsäure von 21° B., Salpetersäure von 30° B., Chromsäure in 20 Th. Wasser gelöst, Natronlauge von 21° B., gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit, Schwefelnatrium (NaHS) in 10 Th. Wasser gelöst, Chlorzinn (SnCl_2) in 10 Th. Wasser gelöst, Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) in 10 Th. Wasser gelöst, Chlorkalk in 10 Th. Wasser gelöst. Berücksichtigt wurden folgende Farben : Safranin, Magdalaroth, Hofmann's Violett, Violett aus Jodmethyl, Dimethylanilinviolett, Jodgrün, Dimethylanilingrün, Diphenylaminblau, Methyldiphenylaminblau, Phosphin, Cyanin. Die Resultate

(1) Monit. scient. [8] 4, 509; Chem. Centr. 1874, 700 u. 717.

sind in Tabellen zusammengestellt, deren Wiedergabe hier der Raum nicht erlaubt.

In Reimann's Färberzeitung wird geschildert, wie man *Federn* (1) auf beiden Hälften verschieden *färbt*. Die Feder wird einfach straff gespannt, dann bis zu dem eine gerade Linie bildenden Kiel in die Farbflotte getaucht. Nachher wird die Feder gewaschen, umgespannt und nun die andere Federhälfte in die für sie bestimmte Farbflotte gebracht.

In Reimann's Färberzeitung (2) wird angegeben, wie man jetzt auf Wolle, Baumwolle, Seide u. s. w. *Ombres färbt*. In Schattirungen färbt man Garne, indem man dieselben entweder allmählich, stufenweise in die Farbflotte einsenkt, oder indem man sie gleich ganz eintaucht und nun die Farbflüssigkeit allmählich abzieht, so daß die Theile der Garnstränge allmählich aus der Flotte heraustreten.

Nach R. Böttger (3) erhält man eine vorzügliche *schwarze Tinte*, wenn man 1 Th. Pyrogallussäure, 3 Th. fein gepulvertes arabisches Gummi und 3 Th. neutrales vanadinsaures Ammoniak unter Zusatz einer entsprechenden Menge kalten Regenwassers in einer Porcellanschale zusammenreibt. Zur Gewinnung der Vanadinsäure schmilzt Böttger Eisenerze (Bohnerz) mit Salpeter und Aetznatron kurze Zeit, laugt mit Wasser aus, fällt durch vorsichtiges Zusetzen von reiner (untersalpetersäurefreier) Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben noch alkalisch reagirt, Kieselsäure und Thonerde aus, schlägt aus der filtrirten Lösung die Vanadinsäure durch Baryumnitrat nieder und scheidet endlich aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure die Vanadinsäure ab.

C. H. Viedt (4) spricht über *Anilintinten*. Rothe Tinte stellt man sich her durch Auflösung von 1 Th. wasserlöslichen Fuchsin in 150 bis 200 Th. siedenden Wassers. Wenn die

(1) Reimann's Färberzeitung 1874, Nr. 1 u. 2; Dingl. pol. J. 211, 489. — (2) Reimann's Färberzeitung 1874, 137 in Dingl. pol. J. 212, 175. — (3) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1871 u. 1872 in N. Rep. Pharm. 22, 47. — (4) Dingl. pol. J. 214, 167.

Tinte zu leicht fließt, setzt man eine Lösung von 3 Th. Gummi oder Dextrin in 6 Th. Wasser zu. — Blaue Tinte ist eine Auflösung von 1 Th. wasserlöslichen Anilinblaus (Bleu de nuit) in 200 bis 250 Th. Wasser. — Violette Tinte bereitet man durch Lösung von 1 Th. wasserlöslichen Blau-Violett-Anilins in etwa 300 Th. Wasser. Sehr empfindlich ist diese Tinte gegen gewöhnliche Copirtinte aus Blauholzextract, Alaun, Kupfervitriol, Schwefelsäure und Glycerin. Taucht man eine Feder, welche schon für Copirtinte diente, in die obige violette Anilintinte, so werden die Schriftzüge sofort blaß und körnig. — Grüne Tinte erhält man durch Lösung von 1 Th. Jodgrün in 100 bis 110 Th. Wasser. — Gelbe Tinte stellt man am besten durch Auflösung von 1 Th. Pikrinsäure in 120 bis 140 Th. Wasser her. — Viele von diesen billigen Tinten kommen unter pompösen Namen zu Schwindelpreisen in den Handel. — Als Copirtinten sind sie nicht zu empfehlen. Allerdings sind die Schriftzüge in Wasser löslich, lassen sich also auf ein feuchtes Papier abklatschen, aber die Schrift ist in der Regel nicht stark genug, um deutliche Copie zu erlauben. Macht man die Schriftzüge zu dick, so bekommen sie beim Trocknen den bekannten Metallglanz der Anilinfarben. — Statt der Tintencartons schlägt Viedt vor, soll man den Reisenden in Gelatinekapseln eingeschlossenes Anilinfarbenpulver geben, welches viel besser zur raschen Herstellung von Tinte dient. — An dem metallischen Reflex des Trockenrückstandes sind Anilintinten von anderen Tinten leicht zu unterscheiden.

Photographie.

E. Sell (1) construirte eine Lampe für photographische Zwecke, in welcher *Schwefelkohlenstoff* in einer *Atmosphäre von Stickoxyd* verbrennt. Der Schwefelkohlenstoff befindet sich in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1522.

einer doppelwandigen Glaskugel, bei der der Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen mit Wasser angefüllt ist. Durch einen Docht wird der Schwefelkohlenstoff der Flamme zugeführt, welche in einem Cylinder brennt, in den durch einen seitlichen Ansatz das Stickoxyd aus einem Gasometer zugeführt wird. Die Flamme ist blendend weiß, ihr Spectrum sehr reich an blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, ihre chemische Wirkung sehr bedeutend, so daß bei verhältnißmäßig kurzer Expositionszeit vortreffliche Photographien mit ihr zu erzeugen sind. — Auch Delachanal und Mermet (1) beschäftigten sich mit diesem Gegenstande.

Engelmann (2) erzeugt *weiße brillante Photographieen*, die namentlich reich an Halbtönen sind, in der Weise, daß Er auf die lichtempfindliche Platte das Bild in der Camera während der ersten Hälfte der Exponirzeit durch eine mit Hülfe von Oel etwa durchsichtig gemachte Mattscheibe, erst während der zweiten Hälfte der Zeit voll auffallen läßt. Er bekommt so auf der Platte zwei sich deckende Negative, die beim Copiren gleichzeitig auf das Positiv übertragen werden und hier die schroffen Uebergänge von Licht zu Schatten mildern.

J. Schnaafs (3) erkannte, daß *gelbe Flecke auf Photographieen* durch ein basisches Eisensalz hervorgebracht waren. Er vermuthet, daß dieselben von zufällig auf das Bild gestaubtem oder gespritztem Eisenvitriol herrühren.

C. F. B e n n e d e r (4) gründet ein *Photocopirverfahren* auf die bekannte Thatsache, daß ein Gemisch von Kaliumdichromat und Gelatine im Licht unlöslich in Wasser wird. Er erzeugt auf einem mit solchem Gemisch überzogenen Papier durch Beleuchtung unter einer Zeichnung zunächst ein Negativ und benutzt dieses zur Herstellung von Prositiven, deren Färbung Er durch Zumischung von Farben zu dem lichtempfindlichen Gemische variiren kann.

(1) Compt. rend. 79, 1078. — (2) Photographische Correspondenz in Dingl. pol. J. 311, 405. — (3) Photogr. Arch. 1874, 126 in Dingl. pol. J. 313, 176. — (4) Dingl. pol. J. 311, 49.

F. Fink (1) stellt *Photostereotypplatten* her, indem Er eine etwa 1·5 Linien starke Schicht des lichtempfindlichen Gemisches von Kaliumdichromat und Gelatine unter dem Original dem Lichte aussetzt, dann das entstandene Relief durch Waschen mit Wasser isolirt, darauf von dem Negativ in gleicher Weise ein Positiv herstellt, dieses in Gyps abklatscht und die Gypsmatrize endlich mit Blei ausgießt.

(1) Dingl. pol. J. **211**, 318.



Mineralogie.

Allgemeines.

C. Rammelsberg (1) giebt eine historische Uebersicht der in Poggendorf's Annalen seit fünfzig Jahren publicirten Arbeiten aus dem Gebiete der *Mineralchemie*.

A. Frenzel (2) veröffentlicht ein mineralogisches Lexicon für das Königreich *Sachsen*.

J. A. Tanner (3) wies *Indium* in Erzgemengen nach, welche wesentlich aus Zinkspath mit viel Kieselzink bestanden. Eine Probe aus Wythe County, Virginia, gab eine sehr schwache Linie, eine andere aus Leadvale, Tennessee, aber eine deutlichere Reaction.

Ueber die Bildung erzbegleitender Mineralien siehe unter Geologie (Gänge).

Elemente.

A. Guyard (H. Tamm) (4) beschreibt unter dem Namen *Sulfuricine* oder *Silex sulfuricin* ein griechisches Mineral, welches

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 381. — (2) Leipzig 1874; Jahrb. Min. 1874, 424. — (3) Chem. News 30, 141. — (4) Bull. soc. chim. [2] 33, 61.

mit Schwefel und freier Schwefelsäure imprägnirt ist. Eine Analyse ergab ihm :

SO ₂	S	H ₂ O	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Summe
6.80	4.10	6.10	80.88	1.25	0.43	8.57	0.87	100 ¹⁾

¹⁾ Die Summirung ergibt 98.00.

Nach G. vom Rath (1) findet sich *Graphit* theils derb, theils Kalkspath mit einer 0.2 bis 0.5 mm dicken Rinde überziehend in Klüften eines mitteldevonischen Kalks im Districte Wildewiese, oberes Röhrthal, Westfalen. — K. John (2) analysirte einen *Graphit*, der sich mit Eisenkies und Brauneisen bei Dobschau, Gömörer Comitatz, Ungarn, vorfindet. Derselbe ist an der Luft auffallend leicht veraschbar und nähert sich hierin dem Anthracit, ein Verhältniß, welches sich vielleicht durch den Namen *Graphito-Anthracit* fixiren ließe :

C	X ¹⁾	H ₂ O	Summe
64.02	31.13	4.85	100.

¹⁾ Asche. — Außerdem 1.38 Proc. Fe₂O₃.

F. A. Genth (3) referirt über eine von P. Knabe herührende Notiz, nach welcher der Harvey Gang im Silver Star District, Montana, von in Dolomit aufsetzendem *Graphit* mit 2.1 Proc. Silber gebildet wird.

A. Schrauf (4) bespricht einen *Diamanten*, der optisch einaxig ist. Der Grund dieser Anomalie ist vermuthlich auf den Umstand zurückzuführen, daß ein zweiter, lichtbraun gefärbter Krystall eingewachsen ist.

B. Silliman und A. P. Marvine (5) beschreiben die Lagerungsverhältnisse der Tellurerze von der Red-Cloud-Grube, Colorado. Die Erze, *gediegenes Tellur*, Sylvanit und goldhaltiger Hessit kommen in Adern von der Mächtigkeit zwischen wenigen Centimetern und mehreren Metern an Stellen vor, an denen trachytische und porphyrische Gänge, vermuthlich jünger als Trias, metamorphische Gesteine durchsetzen. Begleitet

(1) Jahrb. Min. 1874, 521. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 245. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 365. — (4) Min. Mitth. 1873, 289. — (5) Sill. Am. J. [3] 3, 25.

werden die Erze von Hornstein, derbem Quarze, etwas Feldspath, stark zersetztem Eisenkies, selten Kupferkies und Zinkblende. Gediegenes Gold tritt nur als Zersetzungsproduct der Telluride auf. Das gediegene Tellur erwies sich frei von Selen und enthielt nur Spuren von Gold.

Nach H. J. Burkart (1) findet sich *Arsen* auf einem Silbererzgange der Grube San Augustin im Revier la Pechuga, östlich von Zimapan, Mexico, nierenförmig in Kalkspath.

A. Carnot (2) schildert ein Vorkommen von *gediegenem Wismuth*, das mit Wismuthglanz, Bismuthit, Eisenkies, Brauneisen, Wolfram- und Bleimineralien auf einem Quarzgange bei Meymac, Corrèze, Frankreich, bricht. Einer späteren Publication (3) entnehmen wir die folgende Analyse :

Bi	Pb	Fe	Sb	As	S	Summe
99.00	0.41	0.10	0.15	0.09	0.06	99.81.

H. J. Burkart (4) beschreibt gediegenes Wismuth von mehreren Orten im Territorium von Colorado, und dasselbe Mineral, sowie andere Wismutherze nach den Angaben A. del Castillo's aus Mexico.

A. Frenzel (5) fand *Zinn* in kleinen Blättchen mit Wismuthspath (6) von Mexico.

G. vom Rath (7) und A. Schrauf (8) beschreiben Krystallbildungen an galvanisch dargestelltem *Kupfer*, der Erstere Zwillinge der Combination O.6 O 6, der Letztere solche mit den Flächen O.3 O 3.

A. H. Church (9) analysirte quecksilberreiche *Silberstufen* von Allemont, Dauphiné.

(1) Jahrb. Min. 1874, 594. — (2) Compt. rend. 79, 181; Ann. chim. phys. [5] 11, 403 u. 12, 454; Dingl. pol. J. 211, 347; vgl. diesen Jahresber. unter Wismuthglanz, Wismuthocker, Bismuthit, Arsenkies, Wolfram, Scheelit, Meymacit. — (3) Compt. rend. 79, 477. — (4) Jahrb. Min. 1874, 29. — (5) Jahrb. Min. 1873, 802. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1205. — (7) Pogg. Ann. 153, 24. — (8) Min. Mitth. 1873, 290. — (9) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 715; vgl. hierzu die Bemerkungen A. Kenngott's, der in A. den Quecksilbergehalt zu 16.15 corrigirt und Ag_2Hg annimmt, welchem Ag_2Sb in verschiedenen Mengen beigemengt ist; Jahrb. Min. 1875, 54.

A. Blätterig auf Kobaltblüthe. — B. Dendritisch auf Kobaltblüthe.

	Ag	Hg	Sb ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
A.	71·69	26·15	12·16 ²⁾	100	11·10
B.	73·39	18·34	8·27	100	10·05.

¹⁾ Mit einer Spur As; aus der Differenz bestimmt. — ²⁾ Soll vermuthlich 2·16 heißen: die Summirung ergibt 110. Der Referent.

Nach H. J. Burkart (1) findet sich *Platin* in zersetztem Eisenkies und Strahlkies bei Xacala, nördlich von Zimapan, Mexico.

A. Frenzel (2) analysirte *Eisenplatin* aus Rußland:

Pt	Fe	Cu	X ¹⁾	Spec. Gew.
76·97	10·97	1·04	1·45	14·92 bei 15°.

¹⁾ Unlösliches.

Auf die Bestimmung der übrigen Bestandtheile (Platinmetalle) wurde verzichtet.

Minard (3) beschreibt die Lagerungsverhältnisse des zu Misamis, Insel Mindanao, Philippinen, gewonnenen *Goldes*, das nur selten in Quarzgängen gefunden wird, meist auf secundärer Lagerstätte, auf der es von Platin, Blei (?), Magneteisen, Eisenglanz und Zirkon begleitet ist.

Telluride, Selenide, Arsenide, Arseno-Sulfuride, Sulfuride.

A. Frenzel (4) analysirte ein *Tellurwismuth*, für welches als Fundort Oravitza, Banat, angegeben war:

Bi	Te	S	Se	Summe
59·33	35·92	4·26	Spur	99·51.

Eine spätere Notiz E. Döll's (5) bestätigt die Angabe des

(1) Jahrb. Min. 1874, 594. — (2) Jahrb. Min. 1874, 684. — (3) Bull. soc. geol. [3] 2, 403. — (4) Jahrb. Min. 1873, 799. — (5) Min. Mitth. 1874, 91.

Fundortes und giebt als näheren die Grube Theresia im Wadarnagebirge, Oravitzær Bergrevier, an.

B. Silliman (1) rechnet ein Tellurmineral von der Red-Cloud-Grube, Colorado (2), nicht wie bisher geschah, zum Petzit, sondern wegen seines geringen Goldgehaltes zum *Hessit* (3). Spec. Gew. = 8.6. Die Analyse ergab 6.40 bis 7.131 Au neben 50.90 bis 51.061 Proc. Ag. Der gleichzeitig brechende *Sylvanit* enthielt Gold und Silber im Verhältnisse von 1.7 : 1.

F. A. Genth (4) publicirt zwei Analysen des *Tetradymits* von Uncle-Sam's Grube im Highland-District, Montana. Das Mineral tritt theils breitblättrig (A.) in Begleitung von Quarz und Gold, theils kleinschuppig in Dolomit (B.) auf, oft zu Montanit (5) oxydirt.

	X ¹⁾	Au	Bi	Cu	Fe	Te ²⁾	Se	S	Summe	Sp. Gew.
A.	0.05	0.21	60.49	Spur	0.09	84.90	Spur	4.26	100	7.382
B.	0.58	—	59.24	0.47	—	84.41	0.14	5.16	100	7.542.

¹⁾ Quarz. — ²⁾ Aus der Differenz bestimmt.

Derselbe (6) beschreibt und analysirt eine weitere Reihe nordamerikanischer Tellurmineralien. Für *Altait* giebt Er zwei neue Fundorte, die King's Mountain-Grube in Gaston County, Nordcarolina, und die Red-Cloud-Grube in Colorado an. Am ersteren Fundorte tritt *Altait* mit Gold, Bleiglanz, Kupferkies, Antimonfahlerz, Eisenkies, selten mit Nagyagit und einem dem Fuchsit ähnlichen Minerale auf, aber in zu geringer Menge, um eine quantitative Analyse zu ermöglichen. Mitunter ist er so innig mit Bleiglanz verwachsen, daß die Spaltungsrichtung des einen Minerals zugleich die des anderen ist. In Colorado findet sich *Altait* mit gediegenem Tellur, *Sylvanit*, Eisenkies, Eisenspath und Quarz. Die Analysen 1 und 2 beziehen sich auf Spaltungsstücke. — *Hessit* und *Petzit* finden sich auf der Red-

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 25. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1228. — (3) Vgl. hierzu die Arbeit von F. A. Genth. — (4) J. pr. Chem. [2] 10, 857; Jahrb. Min. 1875, 187. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1142. — (6) J. pr. Chem. [2] 10, 855; Jahrb. Min. 1875, 188 u. 314.

Cloud-Grube in allen möglichen Uebergängen zu einander, wonach die Bemerkung Silliman's (1) zu modificiren sein würde. Am seltensten ist der reine Hessit (Nr. 3 und 4) von beinahe schwarzer Farbe und Hohlräumen, welche mit kleinen Kryställchen von Baryt und Eisenkies überzogen sind. Nr. 5, 6 und 7 sind güldische Hessite, Nr. 8 und 9 Petzite. Die Analysen führen auf folgende Atomverhältnisse :

	Au :	Ag :	Te
5 u. 6 =	1	: 82.7	: 84.3
7 =	1	: 7	: 8.2
8 u. 9 =	1	: 8.1	: 4.2

und es ist demnach die betreffende Gruppe von Mineralien als eine Verbindung von (Ag, Au) Te aufzufassen, in welcher Formel sich Au und Ag in unbestimmten Verhältnissen vertritt. Freilich liefern die Analysen ohne Ausnahme einen kleinen Ueberschuß an Te. — Für *Sylvanit* ist die Red-Cloud-Grube der erste authentische Fundort in den Vereinigten Staaten. Er kommt theils derb mit ausgezeichnete Spaltbarkeit, theils in den bekannten schriftähnlichen Aggregaten vor, immer aufs Innigste mit Eisenkies gemengt. Die Analysen führen auf folgende Atomverhältnisse :

	Au :	Ag :	Te	(Au, Ag) :	Te
10 =	1	: 0.96	: 6.98	1	: 8.6
11 =	1	: 0.91	: 7.29	1	: 8.8
12 =	1	: 0.84	: 6.45	1	: 8.5.

Calaverit kommt als äußerste Seltenheit auf der Red-Cloud-Grube vor, so daß zur Analyse Nr. 13 und 14 nur sehr wenig Material verwendet werden konnte. — Als Zersetzungsproducte finden sich auf der Red-Cloud-Grube vermuthlich tellurs. Silber neben Montanit, auf der Iron-Rod-Grube im Silver Star-District, Montana, nach einer von P. Knabe herrührenden Notiz auch ein tellurs. Kupferblei.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1231.

Te	Se	Bi	S	Au	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
1 = 37.99	—	—	—	0.19	0.62	0.06	60.22	0.48	0.15	0.19	99.90	8.060
2 = 37.51	—	—	—	0.16	0.79	0.06	60.53	0.38	0.04	0.32	99.74	
3 = 37.86	—	—	—	0.22	59.91	0.17	0.45	1.35	Spur	—	99.96	8.178
4 = 38.07 ²⁾	—	—	—	0.20	60.19	0.16	0.18	1.20	Spur	—	100	
5 = 37.60	—	—	—	3.81	59.68	0.05	—	0.15	—	0.18	100.97	8.789
6 = 36.74	—	—	—	3.84	59.83	0.06	—	0.21	—	0.13	100.31	
7 = 34.91	—	—	—	18.09	50.56	0.07	0.17	0.36	0.15	0.70	100.01	8.897
8 = 38.49	—	0.41	—	24.10	40.73	Spur	0.26	0.78	0.05	0.62	100.44	9.010
9 = 32.97 ²⁾	—	—	—	24.69	40.80	Spur	—	1.28	0.21	0.05	100	9.020
10 = 56.31	Spur	—	1.82	24.83	13.05	0.23	—	3.28	0.45	0.32	100.29	7.943
11 = 54.60	Spur	—	4.44 ²⁾	23.06	11.52	0.57	—	4.84	0.11	0.86	100	
12 = 58.87 ²⁾	Spur	—	1.05	25.67	11.92	0.21	0.46	1.17	0.06	0.59	100	—
13 = 57.67	—	—	—	40.59	2.24	Spur	—	Spur	—	—	100.50	
14 = 57.68 ²⁾	—	—	—	39.76	2.56	Spur	—	Spur	—	—	100	—

1) Quarz. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

H. J. Burkart (1) veröffentlicht einige ergänzende Notizen über das von C. Rammelsberg (2) analysirte, von A. del Castillo mit dem Namen *Tapalpita* belegte *Tellurwismuthsilber* aus Mexiko.

A. Stelzner (3) giebt Nachricht über die *Selenbleigänge* von Cacheuta bei Mendoza, argentinische Republik. Sie setzen in einem trachytischen Gesteine auf. Die außerordentlich reiche Silberführung verschwand in der Tiefe.

H. J. Burkart (4) publicirt eine von A. del Castillo herrührende Notiz, nach welcher der Letztere angeblich ein *Selenwismuthzink* entdeckt hat. Das Mineral stammt vermuthlich aus dem mexikanischen Bergwerksdistrict Guanaxuata, ist bleigrau, derb, unvollkommen blätterig, ins Faserige übergehend; Härte = 2, spec. Gew. = 5.15. Von einer sehr geringen nach Europa gelangten Menge (1 g) lieferte C. Rammelsberg eine Partialanalyse mit folgendem Resultate:

Bi	Se	<u>Zn (?) Fe</u>	Summe
65.4	16.7	2.8	84.9.

Nach A. Frenzel (5) enthält das Mineral gar kein Zink und ist vielmehr als *Selenwismuthglanz* zu bezeichnen. Seine Analyse ergab die Werthe A, während unter B die der Formel $2\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ aufgeführt sind:

	Bi	Se	S	Summe	Spec. Gew.
A.	67.88	24.18	6.60	98.11	6.25 bei 21°
B.	68.65	26.07	5.28	100	—

P. Groth (6) beschreibt eine Reihe von Krystallen des *Speiskobalts*, die außer holoëdrischen Formen auch pentagonalhemiedrische $\left(\frac{\infty 0 8}{2}, \frac{\infty 0 5}{2}, \frac{\infty 0 10}{2}, \left[\frac{m 0 n}{2}\right]\right)$ zeigen. Es stimmen mit dieser krystallographischen Eigenschaft die thermoelektrischen

(1) Jahrb. Min. 1874, 30. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1190. — (3) Min. Mitth. 1873, 254. — (4) Jahrb. Min. 1874, 225. — (5) Jahrb. Min. 1874, 679. — (6) Pogg. Ann. **153**, 249; Jahrb. Min. 1874, 974.

Erscheinungen überein, welche Groth an mehreren Krystallen nachwies.

A. Carnot (1) analysirte drei Proben eines wismuth- und kobalthaltigen *Arsenkieses* von Meymac, Departement Corrèze.

1. Krystallinische Masse; 2. und 3. Krystallfragmente.

	Fe	Bi	Pb	Co	Sb	As	S	X ¹⁾	Y ²⁾	Summe
1.	31.90	1.62	0.10	0.16	1.70	40.15	16.34	6.10	1.93	100
2.	30.21	4.13	Spur	0.76	1.90	39.96	15.92	4.90	2.22	100
3.	28.71	6.58	0.10	1.07	1.50	39.30	14.60	5.70	2.44	100.

1) Gangmasse. — 2) Wasser und Verlust.

Das Mineral enthält außer unwägbaren Spuren von Gold etwas Silber (8 g in 100 kg).

J. Rumpf (2) beschreibt den *Arsenkies* vom Leyerschlag in der Zinkwand bei Schladming. Zahlreiche Messungen ergaben das Axenverhältniß 1.4933 : 1 : 1.7702, den Säulenwinkel = 67°37', für $\bar{P}_{\infty} = 58^{\circ}55'24''$, für $\bar{P}_{\infty} = 80^{\circ}18'$. Als Zusammensetzung wurde gefunden :

S	As	Fe	Ni	Summe	Spec. Gew.
21.06	45.23	34.18	0.29	100.76	5.89 bei 19°.

Beigefügt sind der Arbeit Schilderungen der Paragenesis der Minerale der Zinkwand. Dieselbe besteht aus Glimmerschiefer, der local in Hornblendeschiefer und in Quarzschiefer übergeht und neben Magnetkies und Granat Eisenkies als accessorischen Bestandtheil enthält. Durch locale Anhäufung des letzteren bilden sich in Abständen Lager, die wegen ihrer schon in großer Entfernung merkbaren Auswitterung den Namen „Branden“ führen. Einzelne dieser Lager führen neben Eisenkies auch Kupferkies, Bleiglanz und Fahlerz; die gesuchtesten Erze, Rothnickelkies und Speiskobalt mit Gersdorffit, Arsenkies, seltener Wismuth und Arsen, stellen sich aber dort ein, wo Kalkspathgänge die Lager durchsetzen.

Nach A. Guyard (3) (H. Tamm) besteht ein Mineral-

(1) Compt. rend. 79, 479; vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (2) Min. Mitth. 1874, 178 u. 231; Jahrb. Min. 1874, 976. — (3) Bull. soc. chim. [2] 33, 61.

aggregat unbekannten Fundorts aus 35 Proc. eines *Arsenschwefelnickels* neben 65 Proc. Chromeisen.

F. Klocke (1) beschreibt *Eisenkies*krystalle der Combination $\infty O \infty . O$, welche sich auf Klüften eines zersetzten Granits bei Freiburg im Breisgau vorfinden und welche nach einer Axe stark verlängert sind, so daß eine quadratische Monstrosität entsteht. Dabei tritt die weitere Anomalie ein, daß das Hexaëder nur mit den vier der Verzerrungsaxe parallel liegenden Flächen entwickelt ist, während die beiden nach oben und unten begrenzenden Flächen fehlen.

Nach H. Credner (2) tritt im Granulit des Eichberges, 1 km von Niederstrieis bei Rofswein ein 0·3 bis 0·5 m mächtiger *Antimonglanz*gang auf. Das Mineral ergab 70·05 Proc. Antimon (die Formel verlangt 71·77 Proc.).

J. B. Meader (3) berichtet über einen Quarzgang mit reichlichem *Wismuthglanz* neben Wismuthocker und etwas Eisenkies, der in Beaver County, Utah, entdeckt worden ist. — A. Carnot (4) fand in einem rhombisch krystallisirenden *Schwefelwismuth* von Meymac, Departement Corrèze (5), folgende Stoffe :

Bi	Pb	Cu	Fe	Sb	As	S	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
8·40	0·75	0·40	0·58	0·85	3·10	14·25	0·90	99·18	6·60.

¹⁾ Gangmassen. Außerdem mitunter Spuren von Co, aber kein Te oder Se.

Anstatt auf 2 : 3 führt das Verhältniß von Bi + As : S auf 10 : 44, eine Abweichung, welche vielleicht auf Beimengung metallischen Wismuths zu beziehen ist. Carnot giebt die Formeln :



A. Frenzel (6) analysirte ein im Gemenge mit Kupferkies und einem erdigen Minerale auftretendes *Weiskupfererz* von der Grube Lorenz Gegentrum zu Halsbrücke bei Freiberg :

(1) Separatabdruck aus Berichte der naturforschenden Ges. zu Freiburg B. — (2) Aus Sitzungsber. der naturforsch. Ges. in Leipzig in Berg. Hdt. Btg. 1874, 276; Jahrb. Min. 1874, 740. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 110. — (4) Compt. rend. 79, 303. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (6) Jahrb. Min. 1873, 785.

Cu	Fe	Co	S	Summe
10·75	40·47	2·61	44·83	98·66.

Es würden diese Zahlen auf das Verhältniß $R : S = 2 : 2·98$ führen oder auf die Formel R_2S_3 .

A. Sadebeck (1) liefert eine krystallographische Monographie des *Bleiglanzes*.

A. Stelzner (2) beschreibt *Silberkupferglanz* (*Strohmeyerit*), welcher das Haupterz einer Grube an der Hoyada im Norden der Provinz Catamarca, Argentinische Republik, bildet. Derselbe findet sich theils mit etwas Kupferkies und Bleiglanz in Ziegelerz eingewachsen, theils im Innern von Knollen, die äußerlich aus Kieselmalachit mitunter mit etwas Weißbleierz bestehen. Eine von Siewert ausgeführte Analyse ergab :

Ag	Cu	S	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
52·60	31·61	14·88	1·07	99·66	6·15 bis 6·19.

¹⁾ Unlöslicher Rückstand.

R. F. Smith (3) analysirte eine *Zinkblende*, die mit Antimonglanz zu Glendinning, Dumfriesshire, England, bricht.

Zn	Sb	Fe	CaCO ₃ ¹⁾	S	X ²⁾	Summe
62·84	1·12	0·49	1·95	32·50	1·10	100.

¹⁾ Gangart. — ²⁾ Unlösliches und Verlust.

N. v. Kokscharow (4) bestätigt durch Messungen an *Kupferkies*krystallen von der Grube Victoria bei Müsen das von Haidinger angegebene Axenverhältniß : Hauptaxe : Nebenaxen = 0·98522 : 1.

G. vom Rath (5) beschreibt einen *Kupferkies*-Zwilling von Grünau a. d. Sieg. Die beiden Individuen der Combination $\frac{P}{2} - \frac{P}{2} \cdot P\infty \cdot \frac{2}{3}P\infty \cdot 0P$ sind mit zwei Tetraëderflächen verwachsen, doch so, daß (wie die in beiden Individuen verschiedene Lage von $0P$ beweist) die Tetraëderfläche des einen

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 617; Jahrb. Min. 1875, 86. — (2) Min. Mitth. 1873, 250. — (3) Chem. News 20, 222. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 19, 562. — (5) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 544; Jahrb. Min. 1874, 424.

Individuums dem positiven, die des andern dem negativen Tetraëder angehört.

A. Hilger (1) publicirt eine von E. v. Gerichten ausgeführte Analyse eines *Buntkupfererzes* von Grube Neuglück bei Wittichen, Badischer Schwarzwald.

S	Cu	Fe	Summe	Spec. Gew.
23.95	64.03	11.31	99.29	5.7.

F. Sandberger (2) giebt mineralogische Details über das betreffende Vorkommen.

F. A. Genth (3) nennt *Schirmerit* ein neues Mineral, das in Quarz eingesprengt auf der Treasury-Grube, Geneva District, Park County, Colorado, vorkommt und von Genth auf die Formel $\text{PbS}, 2\text{Ag}_2\text{S}, 2\text{Bi}_2\text{S}_3$ bezogen wird. Es ist feinkörnig und von bleigrauer bis eisenschwarzer Farbe.

A. nach Abzug von 1.00 Proc., B. nach Abzug von 1.07 Proc. Quarz, C. Werthe der Formel :

	Ag	Pb	Bi	Zn	Fe	S	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	22.82	12.69	49.91	0.08	0.03	14.41	96.94	} 6.737
B. (gef.)	24.75	12.76	47.27 ¹⁾	0.13	0.07	15.02	100	
C. (ber.)	24.45	11.71	47.54	—	—	16.30	100	—

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

Gleichzeitig mit Genth hatte F. M. Endlich in einer uns unzugänglichen Arbeit (4) einen „Schirmerit“ beschrieben, der aber nach Genth ein mit Eisenkies oder Tellureisen verunreinigter Petzit ist. Ebenso bezeichnet Genth Endlich's *Henryit* als einen durch Eisenkies verunreinigten Altait.

Nach A. Frenzel (5) ist Hermann's (6) *Rezbanyit* mit Genth's (7) *Cosalit* identisch und die von Ersterem angegebene Schwefelsäure nur Zersetzungsproduct. Neuere Vorkommnisse des Minerals von Rezbanya wurden analysirt und auf die Formel $2\text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ bezogen :

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 493; N. Rep. Pharm. 23, 606. — (2) Jahrb. Min. 1874, 606. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 366; Jahrb. Min. 1875, 188. — (4) On Tellurium Ores of Colorado in Engineering and Mining Journal vom 29. August 1874. — (5) Jahrb. Min. 1874, 681. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1858, 680. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1868, 999.

Pb	Bi	Cu	Ag	Fe	Zn	S	As	Summe	Spec. Gew.
38.04	35.46	0.85	1.24	8.09	1.53	15.88	3.02	99.11	} 6.22 bis 6.88
38.18	36.35	0.86	1.50	2.82	1.54	16.35	3.02	100.57	
31.93	44.48	3.49	0.22	1.18	0.18	16.68	2.82	100.98	
32.56	45.01	nicht bestimmt.							

G. Tschermak (1) beschreibt *Jordanit* von Nagyag und fügt den von vom Rath (2) aufgeführten Formen noch mehrere neue bei. Die Zusammensetzung des Nagyager Vorkommens ist nach einer von E. Ludwig mit sehr wenig Material (0,301 g) ausgeführten Analyse :

S	As	Sb	Pb	Summe
17.06	9.90	1.87	70.80	99.63.

Die von L. Sipöcz (3) aufgestellte Constitutionsformel des Jordanits wird von V. Wartha (4) angegriffen, worauf L. Sipöcz (5) dieselbe rechtfertigt.

A. Frenzel (6) analysirte den *Melanglanz* von der Grube Gesegnete Bergmannshoffnung bei Freiberg (A). Die unter B beigefügten Zahlen sind die Werthe der Formel $5\text{Ag}_2\text{S}$, Sb_2S_3 .

	Ag	Sb	S	Summe	Spec. Gew.
A.	68.64	15.76	16.49	100.89	6.28 bei 18°
B.	68.36	15.44	16.20	100	—

A. Stelzner (7) beschreibt mehrere Sulfosalze aus der Argentinischen Republik. Der *Enargit* vom Famatinagebirge bildet strahlig-blätterige oder körnige Massen, selten Krystalle, welche vorwaltend aus $\infty\text{P.O.P}$ bestehen. Zur chemischen Untersuchung diente Material von der Grube San Pedro Alcantara. Analyse Nr. 1 rührt von Siewert, Nr. 2 von Döring her; Nr. 3 ist das nach Abzug des Goldes, Mangans und der Gangart auf 100 reducirte Mittel dieser beiden Analysen. — F. Schickendantz analysirte einen Enargit in der Combi-

(1) Min. Mitth. 1873, 215; Jahrb. Min. 1874, 188. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 825; f. 1878, 1147. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1878, 1147. — (4) Min. Mitth. 1878, 131. — (5) Min. Mitth. 1873, 132. — (6) Jahrb. Min. 1873, 788. — (7) Min. Mitth. 1878, 240; Jahrb. Min. 1874, 587.

nation $\infty P.O P$ krystallisirt von der Grube Ortiz in der Sierra de las Capillitas (Nr. 4). — *Famatinit* nennt Stelzner ein neues Mineral, das nur selten in flächenreichen, aber wegen ihrer Kleinheit nicht deutbaren Krystallen, gewöhnlich derb und eingesprenzt vorkommt. Die von Siewert ausgeführten Analysen beziehen sich auf Material von der Grube Mejicana-Upulungos (5 und 6) und von der Grube Mejicana-Verdiona (7 und 8) und werden von Stelzner auf die Formel $4 (3 Cu_2S, Sb_2S_3) + (3 Cu_2S, As_2S_3)$ bezogen (Nr. 9). — *Jamesonit* tritt mit Arsenkies, Eisenkies und Kupferkies in einem in Thonschiefer aufsetzenden Gange krystallinischen Kalkspaths in der Sierra de los Angulos, der nördlichen Fortsetzung der Sierra de Famatina, auf. Derselbe bildet faserige bis stengelige Aggregate oder derbe Massen. Hinsichtlich des qualitativen Verhaltens macht Stelzner darauf aufmerksam, daß der fragliche Jamesonit beim Erhitzen ruhig ohne Dekrepitiren schmilzt. Analysirt von Siewert (Nr. 10).

	S	As	Sb	Au	Cu	Zn	Pb	Fe	Mn	X ¹⁾	Summe	Sp. Gw.
1.	29.92	16.11	2.44	0.18	46.38	0.43	0.68	1.18	0.00	2.68	100	4.35 bis
2.	30.28	17.66	1.42	Spur	47.82	0.61	0.74	1.41	0.18	1.23	101.35	4.37
3.	30.48	17.16	1.97	—	47.83	0.52	0.73	1.31	—	—	100	—
4.	33.400	18.780	—	—	48.047	—	—	0.364	—	—	100.591	—
5.	29.07	4.09	21.78	—	43.64	0.59	—	0.83	—	—	100	4.39 bis
6.	29.28	4.05	20.68	—	44.59	0.59	—	0.81	—	—	100	4.52 ²⁾
7.	29.05	3.23	21.64	—	45.39	0.59	—	0.57	—	0.53	101.00	} 4.59
8.	30.22	4.03	19.44	—	45.28	0.59	—	0.46	—	0.73	100.75	
9.	29.71	3.50	22.65	—	44.14	—	—	—	—	—	100	—
10.	21.75	0.20	32.00	1.34 ³⁾	3.45	0.62	39.05	2.00	—	—	100.41	5.54

¹⁾ Gangart. — ²⁾ Der auffallend niedrige Werth 4.39 wird auf fremde Einschlüsse zurückgeführt — ³⁾ Ag.

A. Weisbach (1) führt unter dem Namen *Luzonit* ein Mineral ein, welches nach der Untersuchung mit Enargit dimorph, mit Stelzner's *Famatinit* isomorph zu sein scheint. Es wurden sehr kleine Krystalle beobachtet, dagegen fehlte die für Enargit

(1) Min. Mitth. 1874, 257; Jahrb. Min. 1874, 975.

charakteristische Spaltbarkeit. Das Mineral findet sich auf den Kupfergängen zu Mancayan im Districte Lepanto, Insel Luzon. Die Analyse wurde von C. Winkler ausgeführt und auf die Formel $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$ bezogen.

Cu	Fe	As	Sb	S	Summe	Spec. Gew.
47.51	0.93	16.52	2.15	83.14	100.25	4.42.

Nach A. Frenzel (1) steht ein Mineral von Cerro des Pasco in Peru, welches Er zuerst (2) als *Famatinit* bezeichnet hatte, in der Mitte zwischen diesem und Weisbach's *Luzonit*, da es fast gleiche Mengen Arsen und Antimon enthält. Spec. Gew. = 4,39. Ferner macht Er auf die Möglichkeit aufmerksam, daß Field's *Guayakanit* (3) mit dem Luzonit identisch sei.

R. W. E. Macivor (4) publicirt die Analyse eines schweizerischen *Dufrenoyzits* (Damour, nicht G. v. Rath), welche mit der Analyse von Stockar-Escher (5) sehr nahe übereinstimmt und also auf eine mit dem rhombischen Enargit identische Zusammensetzung des tesseralen Dufrenoyzits hinweist.

1. Werthe der Analyse. 2. Werthe der Analyse nach Reduction des Ag zu Cu. 3. Werthe der (Enargit-) Formel $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 = 3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$.

	Cu	Ag	As	S	Summe
1. (gef.)	46.05	2.43	18.79	82.46	99.73
2. (corr.)	47.48	—	18.79	82.46	98.73
3. (ber.)	48.29	—	19.10	82.61	100

Oxyde (RO_2 ; RO ; R_2O_3 ; R_2O ; $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3$).

A. Carnot (6) nennt *Meymacit* ein neues Mineral von Meymac, Departement Corrèze (7). Die unten reproducirten

(1) Min. Mitth. 1874, 279; Jahrb. Min. 1875, 815. — (2) Jahrb. Min. 1874, 685. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 771. — (4) Chem. News 30, 103. — (5) Naumann, Elemente d. Mineralogie. 9. Auflage, 588. — (6) Compt. rend. 79, 638. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229.

Analysen führen nach Abzug von Scheelit und Brauneisen auf die Formeln 2WO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$ oder WO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$, offenbar ein Zersetzungsproduct des Scheelits, vielleicht unter Einfluss der freie Säure enthaltenden Vitriolwässer, die sich durch Zersetzung von Eisenkies bilden, entstanden. Der Scheelit nimmt zuerst eine gelbe oder grünlich-gelbe Färbung an unter Beibehaltung seiner Spaltungsrichtungen; später verwandelt er sich aber in eine weiche, rein gelbe oder bräunliche Masse.

1. und 2. Weich, gelb bis bräunlich, Strich schwefelgelb. — 3. Härtere Masse, blätterig, Strich gelblich.

	WO_3	Ta_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	H_2O	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
1.	71.85	1.00	2.50	6.00	0.75	12.93	4.50	99.53	} 3.80
2.	74.25	1.05	4.65	6.10	0.65	11.75	1.85	100.30	
3.	75.12	0.70	7.00	6.25	0.32	6.85	2.55	98.79	4.54

¹⁾ Gangmasse. — Außerdem Spuren von MgO und mitunter von K_2O .

De Gouvenain (1) bestimmte den Zinnsteingehalt der Kaoline des Departements Allier quantitativ. In dem abgeschlammten Sande fand Er 18,3 Proc. SnO_2 , neben etwas Titaneisen, im ungeschlammten Sande 0.05 Proc. Aber auch die mit dem Kaolinvorkommen verknüpften Gesteine sind zinnhaltig. So wies Er in einem quarzigen Gesteine, das gangartig auftritt, 0,02 Proc. nach, in einem Hornblendegestein, welches kleine Nester bildet, 0,04 Proc. Daneben kommen Knollen vor, die außer viel Mn, Fe und Al_2O_3 14 Proc. Cu, 9.4 Proc. Co, 8 Proc. P_2O_5 und Spuren von Nickel enthalten.

G. vom Rath (2) beschreibt innige Verwachsungen zwischen *Rutil* und *Eisenglanz*, welche eine gleichzeitige Bildung beider Mineralien voraussetzen.

N. Story-Maskelyne (3) beweist durch mehrere Winkel die Isomorphie zwischen *Brookit* und Seinem *Asmanit*.

G. vom Rath (4) bespricht die Zwillingsbildungen des *Tridymits* ausführlicher. Als Material dient namentlich ein durch

(1) Compt. rend. 78, 1032. — (2) Pogg. Ann. 153, 21; Jahrb. Min. 1874, 865. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 26, 927. — (4) Berl. Acad. Ber. 1874, 165; Pogg. Ann. 153, 1; Jahrb. Min. 1874, 542.

die Grösse der Krystalle (1 bis 3 mm) ausgezeichnetes Vorkommen aus dem Trachyte von Pachuca, Mexiko. — Ueber Tridymit als wesentlichen Bestandtheil vulcanischer Asche, vergleiche unter Geologie.

F. E. Reusch und G. vom Rath (1) beschreiben *Quarzkristalle* aus dem Melaphyr vom Weifselberge bei Obernkirchen unweit St. Wendel, welche auf den Flächen des Gegenrhomboëders blauen Farbenschiller zeigen. Die Arbeit, auf deren physikalisch-krystallographisches Detail hier nicht einzugehen ist, führt die Erscheinung auf die Existenz zweier Systeme feiner innerer Absonderungen zurück. — W. H. Miller (2) fand ein neues Rhomboëder an einem Quarzkristall unbekannten Fundorts. — Nach G. Tschermak (3) zeigen *Quarzkristalle* aus dem Karinthin des Eklogits von der Saualpe, Kärnthen, fast nur das Grundrhomboëder, sind oft durch Bläschen trübe und enthalten mitunter Einschlüsse von Zoisit. — H. Laspèyres (4) publicirt Nachträge und Verbesserungen zu Seinem Artikel (5) über die Obersteiner *Schillerquarze*, F. Scharff (6) eine Fortsetzung (7) Seiner krystallogenetischen Studien über *Quarz*. — G. vom Rath und A. Frenzel (8) beschreiben Verwachsungen von *Quarzkristallen* auf Kalkspath von Schneeberg in Sachsen. An einige Stellen der Arbeit knüpft sich eine lebhafte Debatte zwischen G. vom Rath (9) und A. Weisbach (10) an. — M. Websky (11) schildert in krystallographischer Hinsicht merkwürdige *Quarze* von Neuhaus bei Waldenburg, Schlesien, von Oberstein, Nahethal, von Baveno und von Traversella, Piemont. — G. vom Rath (12) bespricht Zwillingskristalle von *Amethyst* von Idar bei Oberstein, ferner *Quarze*

(1) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 532. — (2) Phil. Mag. [4] 47, 122. — (3) Min. Mitth. 1874, 284. — (4) Jahrb. Min. 1874, 261. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1149. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 190. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1001. — (8) Berl. Acad. Ber. 1874, 688; Jahrb. Min. 1875, 415. — (9) Jahrb. Min. 1875, 856. — (10) Jahrb. Min. 1875, 627 und 1876, 171. — (11) Jahrb. Min. 1874, 118. — (12) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 588; Jahrb. Min. 1874, 428.

von Madagascar (Ort Veauhémar an der Ostküste) mit vielgestalteten Eindrücken, Rinnen und Löchern, welche vermuthlich sämmtlich von früher eingeschlossenen, in eisenschüssige Erde eingebetteten, stark verzerrten Quarzindividuen herrühren. —

H. Laspeyres (1) beschreibt *Amethystzwillinge* mit $\frac{P_2}{4}$ von Oberstein, M. Bauer (2) einen *Rauchtopaskrystall* vom Galsenstocke, Wallis, der sich durch die starke Entwicklung einer Fläche auszeichnet, welche leicht für OP genommen werden könnte. Eine nähere Untersuchung lehrt, daß es sich um eine zufällige, durch Intermittenz der Ausbildung entstandene Fläche handelt. — P. Schweitzer (3) fand im *Quarze* des granitischen Gneisses von New-York 0·0987 bis 0·1224 Proc. Glühverlust, 100·0367 Proc. SiO₂, von denen 0·3330 Proc. in kochender Kalilauge löslich waren. Spec. Gew. 2·651 bis 2·654.

H. Fischer (4) wies durch mikroskopische Untersuchung nach, daß das sogenannte *Katzenauge* nicht, wie man allgemein anzunehmen pflegt, von Amianthfasern durchzogen ist, sondern aus reinem Quarz von paralleler Faserbildung besteht. Aus dem Umstande, daß die Fasern auch senkrecht auf ihre Längsaxe geschliffen das Licht polarisiren, schließt Er, daß kein ursprünglicher Quarz, sondern vielmehr eine pseudomorphe Bildung, vermuthlich nach einem präexistirenden Chrysotil vorliegt (5). A. v. Lasaulx (6) bestätigt die Auffassung Wibel's und Fischer's, indem auch Er einen Faserquarz, schwarzen Thonschiefer von der Grube Friedrich im Stahlberge bei Müsen durchsetzend, als Pseudomorphose deutet, vermuthlich nach Kalkspath.

A. Knop (7) publicirt die von G. Wagner ausgeführte Analyse eines oolithischen *Hornsteins* aus der Anhydritgruppe

(1) Zeitschr. geol. Ges. 28, 327; Jahrb. Min. 1875, 190. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 28, 194. — (3) Am. Chemist 4, 444. — (4) Min. Mitth. 1873, 117; Jahrb. Min. 1874, 81. — (5) Vgl. hierzu die Untersuchungen F. Wibel's über Faserquarz; Jahresber. f. 1873, 1149. — (6) Jahrb. Min. 1874, 164. — (7) Jahrb. Min. 1874, 281.

des badischen Muschelkalks. Die Einwirkung von Natronlauge auf den mikroskopischen Schliff beweist, daß ein Theil der SiO_2 als Opal vorhanden ist.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	X ¹⁾	CaO	Summe
96.95	1.53	0.54	Spur	Spur	99.02.

¹⁾ Organische Substanz.

Beigefügt ist eine Discussion der Verhältnisse, unter denen sich erfahrungsgemäß die verschiedenen Modificationen des Kieselsäureanhydrids bilden können. — Nach E. Marchand (1) tritt an der Grenze zwischen den die Kreide im Departement Seine inférieure überlagernden rothen Thonen und thonigen Sanden eine weißse erdige Masse in Nieren oder Lagen, oft auch als Umhüllung von Feuersteinen auf, die gewöhnlich für Kreide gehalten worden ist. Die chemische Untersuchung zeigt, daß es sich wesentlich um eine dem Schwimmkiesel ähnliche Kieselsäure - (? Quarz -) Varietät handelt, für welche Marchand den Namen *Passyit* einführt. Die Analysen ergaben :

H_2O	SiO_2	CaCO_3	MgCO_3	Fe_2O_3 Al_2O_3	Summe
1.1	84.5	15.0	Spur	—	100.6
0.3	89.2	10.4	Spur	Spur	99.9
—	88.9	11.4	Spur	—	100.3.

Ueber sogenannten *Fulgurit*, siehe Geologie.

H. J. Burkart (2) giebt Nachricht über die mexikanischen Fundorte des *Edelopals*; H. Behrens (3) veröffentlicht eine Arbeit über das Spectrum desselben Minerals. — P. T. Austen und Hitchcock (4) analysirten einen sphärolithischen *Kiesel-sinter* von Yellowstone Canon.

1. Austen. — 2. Hitchcock.

	SiO_2	H_2O	Fe_2O_3 Al_2O_3	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}^{1)}$ $\text{K}_2\text{O}^{1)}$	Summe	Sp. G.
1.	87.56	9.30	1.65	0.46	0.55	0.48	100	1.97
2.	87.14	9.79	1.67	0.23	0.49	0.68	100	—

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

(1) Ann. chim. phys. [5] **II**, 392. — (2) Jahrb. Min. 1874, 587. — (3) Jahrb. Min. 1878, 920. — (4) Am. Chemist (1878) **III**, 288.

A. Carnot (1) untersuchte den *Wismuthocker* Departement Corrèze :

Bi_2O_3	PbO	FeO	SO_2	As_2O_3	Sb_2O_3	HCl	CO_2
96.70	0.55	0.16	0.15	0.18	0.32	0.20	0.68

Spec. Gew. = 9.22.

M. Bauer (2) bespricht eine neben der gewöhnlichen Combination zurückzuführenden 10 R des *Eisenglanzes* auftretende und deutet sie an. — A. Frenzel (3) erhielt zufällig einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat ein magnetische kleine Rhomboëder eines metallglänzenden. — Ueber Verwachsungen zwischen Rutil siehe oben (4).

A. Frenzel (5) beschreibt das Eisenerz von Langenstriegis bei Freiberg. *Brauneisenstein* und bilden den eisernen Hut eines der barytischen Blei gehörigen Ganges. Außerdem bricht Psilomelan, glanz, Schwerspath, Malachit, Pyromorphit, Bleierz. Die Analyse eines Kaolins von demselben siehe unten. Bei Wilsdruf tritt dagegen der Braunerz Lager auf.

K. John (6) untersuchte eine dem *Beauzüt* stanz von Kokorije bei Prichova am nordwestlichen des Dobrollgebirges. Die Analyse lässt sich auf Kaolin, Brauneisen und verschiedenen Hydrate deuten.

A in Salzsäure unlöslich, B löslich.

A			B			
H_2O	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
7.27	11.04	39.85	5.96	18.81	18.71	101.14

W. H. Miller (7) beobachtete am *Eis* durch

(1) Compt. rend. 70, 477; vgl. diesen Jahresber. S. 1221.
 (2) geol. Ges. 28, 186; Jahrb. Min. 1874, 867. — (3) Jahrb. Min.
 (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1242. — (5) Jahrb. Min. 1874,
 geol. Reichsanst. 1874, 289. — (7) Phil. Mag. [4] 47, 124.

entstehende Flächen, vermuthlich senkrecht zur Basis, ist aber geneigt, sie nicht als ächte Spaltungsflächen, sondern als durch Absonderung entstanden zu betrachten. — Ueber den Salzgehalt des aus Meerwasser gebildeten Eises, siehe unter Meerwasser.

R. Helmhacker (1) beschreibt *Spinell*, dem dolomitischen Kalke von Svinetic, Böhmerwald, reichlichst eingelagert.

M. Websky (2) bespricht eine von Bock (3) unter dem Namen *Magnochromit* beschriebene Mineralspecies, mit A. Breithaupt's (4) Tesseranus inferior identisch. Das Mineral tritt in innigem Gemenge mit Gangart auf, die aber ihrerseits sich vollkommen rein gewinnen läßt und nach einer von Bock ausgeführten Analyse die Werthe unter A ergibt. Bock hatte diese Analyse auf die Formel $H_{12}Mg_7Al_4Si_4O_{27}$ bezogen; Websky weist aber nach, daß die Formel $H_{90}Fe_6Mg_{54}Al_{32}Si_{31}O_{214}$ den gefundenen Mengen weit besser entspricht, wie die Berechnung unter B zeigt, und führt für dieses neue Silicat, das hexagonal krystallisirt, den Namen *Grochaut* nach dem Fundorte Grochau, südlich von Frankenstein, Schlesien, ein. Er benutzt nun die so angenommene Zusammensetzung des Grochauts zur Interpretation des von Bock analysirten Gemenges (C) aus Silicat und Magnochromit, indem Er die Gesamtwerte zwischen Grochaut (D) und Magnochromit (E) vertheilt. Es führen dann die für Magnochromit verbleibenden Werthe genau auf die Formel $R(R_2)O_4$ oder, um der Betheiligung der isomorphen Stoffe Ausdruck zu geben, $(Mg_{1/2}, Fe_{1/2})(Al_{1/2}, Cr_{1/2})_2O_4$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	28.20	24.56	—	5.27	30.94	12.15	101.12	—
B (ber.)	26.69	24.21	—	5.31	31.85	11.94	100	—
C (gef.)	5.71	29.61	33.25	13.61	18.28	2.19	102.65	3.72 bis 4.00
D (ber.)	5.71	5.22	—	1.14	6.87	2.57	21.51	—
E (ber.)	—	24.39	33.25	12.47	11.41	—	81.52	—

(1) Min. Mitth. 1873, 275. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 35, 394; Jahrb. Min. 1874, 300. — (3) Dissertation, Breslau, 1868. — (4) Handbuch der Mineralogie, Dresden und Leipzig, 1847, 3, 777.

} Kupfermanganerz. — Thonerdesilicate. — Wollastonit. — Hypersthen. — An-

A. Frenzel (1) analysirte ein *Kupfermanganerz*, möglicherweise Richter's Pelokonit (2), das, mit Kieselkupfer versehen, aus Chile ohne nähere Angabe des Fundorts stammt:

A. Analyse. B. Dieselbe nach Abzug des Rückstandes.

	O	CuO	CoO	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	H ₂ O	X ¹⁾	Summe
1.)	5.16	18.68	4.70	26.81	8.10	0.55	0.75	2.83	19.40	15.60	101.58
2.)	6.10	22.07	5.55	31.08	9.57	0.65	0.89	3.75	22.92	—	101.58

1) Rückstand.

Spec. Gew. = 2.95 bei 20°.

Silicate.

D. Brauns (3) publicirt eine Arbeit über die chemische Constitution und die natürliche Gruppierung der *Thonerdesilicate*. G. vom Rath (4) beschreibt *Wollastonit* aus dem Phono des Kaiserstuhlgebirges.

Des Cloizeaux (5) bespricht *Hypersthen*krystalle aus den trachytischen Mandelsteine des Capucin (Mont Dore), die vollkommen mit der von G. vom Rath (6) ursprünglich Amblystegit beschriebenen Varietät übereinstimmen. Gleiches mit ihnen tritt Tridymit und Zirkon in röthlichen Nadeln. Auch G. vom Rath (7) behandelt dieses Vorkommen.

A. Brezina (8) analysirte das von G. Tschermak (9) *Anthophyllit* bestimmte Mineral aus den Glimmerkugeln von Mannschlag, Mähren.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	H ₂ O	Summe
7.39	2.04	0.43	6.63	29.08	0.69	2.56	98.71.

1) Jahrb. Min. 1873, 801. — (2) Vgl. C. Naumann, Elemente der Mineralogie, 9. Auflage, 546. — (3) Inauguraldissertation; Halle; im Ausg. Jahrb. 1874, 538. — (4) Jahrb. Min. 1874, 521. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, Jahrb. Min. 1874, 429. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1207; f. 1871, — (7) Pogg. Ann. 153, 27; Jahrb. Min. 1874, 730. — (8) Min. Mitth. 247. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1119.

A. Kennigott (1) beschreibt¹ ein diesen Glimmerkugeln sehr ähnliches Vorkommen von Brigels, Graubündten.

A. J. Egger (2) untersuchte einen *Strahlstein* von verworren faseriger Textur von Felling bei Gföhl, Oesterreich unter der Enns.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
56.88	1.36	0.48	3.26	Spur	12.35	26.43	100.76	2.99.

G. vom Rath (3) analysirte kleine lichtbräunliche Krystalle, welche mit braunem Humit in den Drusen eines wesentlich aus Glimmer und Kalkspath gebildeten vesuvischen Auswürflings vorkommen. In Uebereinstimmung mit der krystallographischen Messung ergab die Analyse *Olivin*, während der Typus der Krystalle auf Monticellit oder Forsterit hinwies :

SiO ₂	MgO	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	Summe	Spec. Gew.
39.93	48.70	8.43	1.03	0.10	98.19	3.183.

A. Arzruni (4) publicirt eine kurze Notiz über eine am *Willemitt* von Altenberg bei Aachen auftretende Zwillingungsverwachsung.

Ueber *Andalusit* aus Eklogit, siehe unter Geologie.

F. Klocke (5) beschreibt gut ausgebildete *Orthoklas*-krystalle aus einem Granitbruche bei Schiltach, Baden, welche theils den gewöhnlichen Typus $\infty P. \infty P \infty . 0 P . P \infty$, theils aber auch den selteneren : $\infty P . \infty P \infty . 0 P . P \infty$ bilden. Einige Krystalle zeigen auch die bekannte Erscheinung regelmässig aufgewachsener Albitkrystalle. — Westphal (6) fand sanidinähnliche Orthoklase in einem Porphyrgange von Weistropp zwischen Dresden und Meissen. — K. Vrba (7) publicirt die von F. Kottal ausgeführte Analyse eines *Orthoklases* aus grönländischem Granit :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Summe	Spec. Gew.
65.00	17.85	0.28	15.75	0.83	99.71	2.57.

(1) Jahrb. Min. 1874, 515. — (2) Min. Mitth. 1874, 243. — (3) Berl. Acad. Ber. 1874, 745. — (4) Pogg. Ann. **152**, 281; Jahrb. Min. 1874, 975. — (5) Separatabdruck aus Ber. d naturforsch. Ges. zu Freiburg **6**; Jahrb. Min. 1874, 868. — (6) Jahrb. Min. 1874, 33. — (7) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **69**, 94.

P. Schweitzer (1) analysirte vier *Feldspath*varietäten, welche in dem granitischen Gneisse von New-York vorkommen.

1. *Oligoklas*; 2 bis 4. *Orthoklas*: 2. ungefärbt, durchscheinend, deutlich spaltbar; 3. fleischroth, undeutlich spaltbar, mit zahlreichen Glimmerem- schlüssen; 4. von mittlerer Reinheit und Färbung.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe	Sp.G.
1	63.3570	22.2814	—	0.6699	4.2360	0.9560	8.1450	0.3967	100.0420	2.644
2	64.9906	18.5472	0.6415	—	—	12.2380	3.4790	0.1320	100.0283	2.559
3	65.4701	18.2211	0.6705	—	—	13.7090	2.2120	0.1850	100.4677	2.562
4	65.5008	17.9404	0.8738	—	—	13.1090	2.4020	0.2310	100.0570	2.558

Ch. Vélain (2) untersuchte einen natronhaltigen Feldspath mit orthoklastischer Spaltbarkeit, also einen dem *Loxoklas* Breithaupt's nahestehenden Körper. Das Mineral ist mit Augit und Epidot in den Schlacken und Tuffen der Insel Rachgotin, Algerien, eingeschlossen und besitzt sammt dem Augit alle Anzeichen der Abstammung aus älteren Gesteinen, aus deren Zertrümmerung die Tuffe entstanden sind. Das Mittel aus drei Analysen ergab:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Summe	Spec. Gew.
66.72	19.73	2.20	7.63	3.71	0.10	100.09	2.58.

J. Rumpf (3) beschreibt ölgrüne einfache *Albit*krystalle aus dem Schneeberge in Passeir, Tirol. Sie finden sich in Magnetkies eingebettet, welcher mit Zinkblende und braunem Glimmer verwachsen ist. Der Eisengehalt, welchen die von E. Ludwig ausgeführte Analyse angiebt, ist auf eingemengten Magnetkies zu beziehen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Summe	Spec. Gew.
66.13	20.93	2.24	0.64	11.10	101.04	2.61.

G. vom Rath (4) analysirte *Albit*krystalle, die in Begleitung von Orthit (5) in einem *vulcanischen* Gesteine, nämlich in dem trachytischen Conglomerate vom Langenberge bei Heisterbach, Siebengebirge, vorkommen. Die Analyse ergab:

(1) Am. Chemist 4, 444. — (2) Compt. rend. 79, 250; Jahrb. Min. 1875, 188. — (3) Min. Mitth. 1874, 97 und 176. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 547; Jahrb. Min. 1874, 423. — (5) Vgl. diesen Jahresber. unter „Orthit“.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Summe	Spec. Gew.
66·65	20·15	0·74	12·46 ¹⁾	100	2·573 bei 22°.

1) Aus der Differenz bestimmt.

A. Hilger (1) publicirt zwei von E. v. Gerichten ausgeführte Feldspathanalysen.

1. *Oligoklas*, Gemengtheil des Granites vom Geisinger Felsen, Fichtelgebirge; 2. *Natronorthoklas*, Gemengtheil des Gneisses aus der Grube Wenzel bei Wolfach im badischen Schwarzwald.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Summe
1.	61·86	22·25	1·60	1·10	Spur	11·06	2·07	99·44
2.	68·18	16·60	0·45	3·70	1·38	4·70	5·81	100·82.

Th. Petersen (2) untersuchte einen (früher für Sanidin gehaltenen) *Andesin*, der in wasserhellen synthetischen Kristallen im Basalte des Steinbühls bei Weilburg, Nassau, vorkommt.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Summe	Spec. Gew.
58·88	26·94	Spur	7·96	6·01	0·68	100·47	2·694.

Der der Tschermak'schen Auffassung entgegengesetzte Standpunkt des Verfassers (3) wird auch in dieser Arbeit gewahrt unter Annahme der folgenden festen Formeln für die bekannten Feldspathe :

Orthoklas $\text{RAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{R} = \text{K}_2)$; Albit $\text{RAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{R} = \text{Na}_2)$;
Oligoklas $\text{RAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{R} = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})$;
Hyalophan $\text{RAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{R} = \text{K}_2 + \text{Ba})$; Andesin $\text{RAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{R} = \text{Na}_2 + \text{Ca})$;
Labrador $\text{RAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{R} = \text{Ca}, \text{Na}_2)$;
Anorthit $\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{R} = \text{Ca})$.

H. Gorceix (4) analysirte gelegentlich Seiner Untersuchungen der vulcanischen Exhalationen auf der Insel Nisyros (Nisari an der Küste von Anatolien) einen Feldspath, der in grossen Krystallen in dortigen Laven vorkommt.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Summe
61·8	23·9	6·7	0·8	6·8	0·6	100·1.

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 494; N. Rep. Pharm. 23, 606; Jahrb. Min. 1874, 740. — (2) Jahrb. Min. 1874, 269; J. pr. Chem. [2] 9, 237. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1108. — (4) Compt. rend. 78, 1311.

C. Doelter (1) veröffentlicht eine Fortsetzung (2) Seiner Arbeit über die Trachyte des siebenbürgischen Erzgebirges. Wir entnehmen derselben die folgenden *Feldspathanalysen* :

1. Aus dem Hornblende-Andesit vom Nordabhange des Rotundo. —
2. Aus dem quarzführenden Hornblende-Andesit von der Piatra Poienitia. —
3. Aus dem quarzführenden Hornblende-Andesit der Suligata. — 4. Aus dem quarzführenden Andesit vom Zuckerhut bei Nagyag. — 5. Aus dem Dacit vom Hajtó. — 6. Aus dem Dacit zwischen Sarkó und Hajtó. — 7. Aus dem Hornblende-Andesit der Rusiniassa. — 8. Aus dem Hornblende-Andesit vom Schloßberg bei Déva.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe	X ¹⁾	Sp. G.	Formel
1.	55.93	28.15	Spur	9.84	0.69	5.27	99.88	0.09	2.690	Ab ₁ An ₁
2.	55.98	28.41	—	9.85	0.43	5.05	99.67	0.02	2.690	Ab ₁ An ₁
3.	55.22	28.93	—	9.95	0.28	5.01	99.39	0.22	2.6905	Ab ₁ An ₁
4.	54.76	29.09	—	10.10	0.62	5.00	99.57	0.01	2.691	Ab ₁ An ₁
5.	54.54	28.93	—	10.70	5.83 ²⁾		100	—	—	Ab ₁ An ₁
6.	54.19	29.71	Spur	11.42	1.13	4.50	100.95	—	2.707	Ab ₂ An ₁
7.	53.23	30.35	Spur	11.11	5.31 ²⁾		100	—	—	Ab ₂ An ₁
8.	53.01	30.30	—	11.40	0.41	4.09	99.21	0.11	2.709	Ab ₂ An ₁

¹⁾ Glühverlust. — ²⁾ Aus der Differenz bestimmt.

G. v o m R a t h (3) giebt wieder mehrere Plagioklasanalysen aus Gesteinen, welche Th. Wolf (4) in Ecuador sammelte.

1. entstammt einem Quarz-Andesite vom Vulkan Mojanda oder Yana-Urcu zwischen Perucho und Puéllaro (rechte Seite des Rio Guallabamba, der von dort an den Namen Rio Esmeraldas erhält). In einer licht röthlichgrauen Grundmasse liegt neben den bis 5 mm großen Plagioklaskrystallen Quarz, wenig Glimmer und Magneteisen. — 2. Krater Pululagua. Im röthlichen Gesteine liegen 2 bis 3 mm große Plagioklase, wenig Glimmer; in den Hohlräumen vermuthlich Tridymit. — 3. Guagua-Pichincha. Im obsidianähnlichen Gesteine liegen kleine Plagioklase, Hornblende, Olivin (?), Augit, Glimmer und viel Magneteisen. — 4. Zusammensetzung eines normalen *Andesins*, auf welchen sich sämmtliche drei Feldspathe beziehen lassen.

(1) Min. Mitth. 1874, 12; vgl. Geologie unter Andesit. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1720. — (3) Berl. Acad. Ber. 1874, 26; Jahrb. Min. 1874, 310. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1167.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe	X ¹⁾	Spec. Gew.
1.	60.48	25.35	7.25	0.08	7.28	100.44	0.04	2.666 bei 15°
2.	59.39	26.08	8.20	0.22	6.74	100.63	0.12	2.659 bei 16°
3.	59.1	26.1	8.8	0.5	5.5	100	1.01	2.620 bei 16°
4.	59.78	25.59	6.97	—	7.71	100	—	—

¹⁾ Glühverlust.

Ueber die geologischen Verhältnisse, unter denen diese Gesteine vorkommen, giebt Th. Wolf (1) selbst einige Notizen. — Einer weiteren Publication (2) obiger Analysen ist noch diejenige eines *Labradora* (A) aus dem Hornblendeandesite von Pomasqui bei Quito beigelegt, welcher auf die Formel Ab₁An₂ (B) bezogen wird.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Summe	X ¹⁾	Spec. Gew.
A.	55.86	28.10	10.95	5.09 ²⁾	100	0.11	2.644 bei 15.5°
B.	55.48	28.49	10.35	5.78	100	—	—

¹⁾ Glühverlust. — ²⁾ Aus der Differenz bestimmt.

G. A. Bertels (3) analysirte *Labrador*, einen der Gemengtheile Seines Isenits (4).

A. Analyse, B. Werthe für Ab₁An₄.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A.	53.51	29.37	Spur	12.78	1.54	3.10	100.30	2.668 bei 4°
B.	51.2	31.3	—	13.6	—	3.7	99.8	—

Bertels betont, daß das spec. Gewicht des untersuchten Feldspaths im Gegensatz zur Analyse vielmehr auf Ab₂An hinweist (5). — G. Tschermak (6) macht darauf aufmerksam, daß die Krystallformen der in den Trachyten und Andesiten eingeschlossenen Plagioklase wegen der innigen Verwachsung mit der Grundmasse im frischen Gesteine nur selten genauer zu studiren sind, daß dagegen die durch die Verwitterung entstandenen Pseudomorphosen sich oft leicht loslösen und zum Studium der Form verwenden lassen. Er benutzt solche pseudo-

(1) Jahrb. Min. 1874, 377. — (2) Pogg. Ann. 153, 39. — (3) Separatdruck aus Verh. d. Würzburger physikal. - medic. Ges. [2] 9. — (4) Vgl. Geologie. — (5) Vgl. Tschermak's Abhandlung in Jahresber. f. 1865, 888. — (6) Min. Mitth. 1874, 269; Jahrb. Min. 1875, 313.

morphe Substanz zu einer Untersuchung der Formen des *Labradora* aus dem Quarzandesite von Verespatak, Siebenbürgen. Die mikroskopische Prüfung der Pseudomorphosen führt zur Annahme eines dem Kaolin ähnlichen, aber nicht mit ihm identischen Minerals in feinen Blättchen und Schüppchen, ferner von ziemlich viel Kaliglimmer, daneben zurücktretender von Plagioklas, jedenfalls noch unzersetztem Material, Quarz, einem in Adern auftretenden Mineral, das sich als Pennin deuten läßt, und endlich von Brauneisen. Der Versuch, die von L. Sipöcz (1) ausgeführte Analyse (A) mit diesem mineralogischen Befund in Einklang zu bringen, gelingt, wie die Uebersicht (C) zeigt, sowie man für das kaolinartige Mineral die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ annimmt. Ferner wird die Zusammensetzung des frischen *Labradora* (B) mit der des zersetzten verglichen. Die in Verbindungsverhältnissen ausgedrückte Zusammenstellung (D) geht von der Annahme aus, daß der Gehalt an Al_2O_3 constant geblieben sei, woraus dann für SiO_2 , CaO und Na_2O Abnahme, für MgO , K_2O und H_2O Zunahme respective Aufnahme resultiren würde.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
A.	55.96	31.34	1.16	1.73	0.65	0.18	4.96	5.41	101.39
B.	55.21	28.56	1.00	0.53	11.76	4.37	—	—	101.43

C.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
$\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$	36.70	21.00	—	—	—	—	—	3.67	61.37
Kaliglimmer	9.54	8.19	—	—	—	—	4.96	0.48	23.17
Pennin	1.56	0.67	—	1.73	—	—	—	0.55	4.51
Labrador	2.46	1.48	—	—	0.65	0.18	—	—	4.77
Quarz	5.70	—	—	—	—	—	—	—	5.70
Brauneisen	—	—	1.16	—	—	—	—	0.19	1.35
Summe	55.96	31.34	1.16	1.73	0.65	0.18	4.96	4.89	100.87

D.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
Labrador	13.28	4.00	0.09	0.19	3.03	1.02	—	—
Pseudomorphose	12.27	4.00	0.09	0.57	0.15	0.04	0.70	3.95

(1) Min. Mitth. 1874, 175 und 269.

G. vom Rath (1) beschreibt *Anorthit* in flächenreichen Krystallen von ungewöhnlichem Typus der Entwicklung. Dieselben finden sich zusammen mit Pseudomorphosen nach Monticellit (2) auf dem Felskamme, der die Schluchten Pesmeda und della Foja am Monzoniberg, Tirol, trennt. Analysirt wurde ein lichtfleischrother, von Chabasit begleiteter Anorthit (A. a), der wie Spaltung und Härte zeigte noch ziemlich frisch war, sowie ein weißer (B. a), welcher offenbar bedeutender verwittert war. Die nach Abzug des Wassers auf 100 reducirten Analysen (A. b und B. b) stimmen mit der Zusammensetzung eines typischen Anorthits (C.) gut überein.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A. a (gef.)	41.18	35.55	19.65	2.77	99.15	2.686
b (corr.)	42.78	36.88	20.89	—	100	—
B. a (gef.)	40.17	33.51	21.56	4.66	99.90	2.812
b (corr.)	42.18	35.18	22.64	—	100	—
C. (ber.)	43.04	36.87	20.09	—	100	—

G. W. Hawes (3) analysirte einen Feldspath von Bamle, Norwegen, der nach der beigegebenen Beschreibung offenbar identisch mit v. Kobell's *Tschermakit* (4) ist, aber zu sehr abweichenden Resultaten führte, namentlich in Bezug auf den von v. Kobell besonders betonten Gehalt an Magnesium.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe	Sp. G.
66.04	20.33	0.29	1.29	1.11	0.21	10.01	0.95	100.23	} 2.67.
66.05	20.41	0.28	1.30	1.08	0.21	9.81	0.96	100.10	

¹⁾ Glühverlust.

Die Analyse eines *Leucits*, als mikroskopischen Bestandtheils eines Bimssteines, siehe unter Geologie.

M. Bauer (5) bespricht die selteneren Krystallformen des *Granats* und fügt Seiner Arbeit eine Uebersicht der sämtlichen an dieser Species beobachteten Flächen bei. — E. v. Gerichten analysirte mehrere *Granat*varietäten aus oberfränkischen

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 787; Jahrb. Min. 1875, 418. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Pseudomorphosen. — (3) Sill. Am. J. [3] 2, 579. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1169. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 26, 119; Jahrb. Min. 1874, 781.

Eklogiten. Die Analysen sind unter Geologie reproducirt. — J. L. Smith (1) beschreibt Datolith (2) im Gemenge mit Granat und Vesuvian aus einem Kalkspath von Santa Clara, Californien. Der *Granat* (Hessonit) in Dodekaëdern bis zu 4 cm Gröfse krystallisirt, ergab die Zusammensetzung unter A. Der grüne *Vesuvian* (B) durchdringt theilweise den Granat in Form von Fasern. Des Cloizeaux fügt der Arbeit die Notiz bei, daß in einem Kalkstein der Pyrenäen ebenfalls braune Granaten auftreten, deren Kern durch dunkelgrünen Vesuvian gebildet wird.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
A.	42.01	17.76	5.06	0.20	35.01	0.13	—	—	100.17	3.59
B.	36.56	17.04	5.93	0.18	35.94	1.07	0.51	2.00	99.28	3.445.

¹⁾ Glühverlust.

G. vom Rath (3) schildert die Krystallform des in schieferigen Auswürflingen des Laacher See's neben Sanidin, Biotit, Sapphir, Granat, Diopsid, Spinell und Magneteisen auftretenden *Cordierits*.

C. Klein (4) liefert eine eingehende Untersuchung der optischen Eigenschaften, des Sulzbacher *Epidots* (5). — K. Vrba (6) beschreibt ein dem *Epidot* nahestehendes Umwandlungsproduct der Hornblende eines Hornblendegranits von Kinkigtok, Grönland. Die von A. Belohoubek ausgeführte Analyse ergab :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
88.10	10.73	17.57	8.87	21.46	1.03	2.25	0.48	100.49

Spec. Gew. = 3.446.

H. Klemm (7) fand einen bei dem Bessemerproceß gewonnenen künstlichen *Babingtonit* zusammengesetzt aus :

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 434; Ann. chim. phys. [5] 3, 428; Jahrb. Min. 1875, 90; Compt. rend. 79, 813. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Silicaten mit Boraten. — (3) Pogg. Ann. 152, 40; Jahrb. Min. 1874, 865. — (4) Jahrb. Min. 1874, 1. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1116; f. 1873, 1171. — (6) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 96. — (7) Aus einer Dissertation in Arch. Pharm. [3] 4, 256.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe	Sp. G.
48.895	5.338	10.908	29.485	2.886	1.807	1.431	100.250	3.24.

J. V. Janovsky (1) und V. v. Zepharovich (2) vervollständigen die Beschreibung eines *Gehlenit*vorkommens (3) von Orawicza durch die Analyse (siehe unten) des den innersten Kern der abgerundeten Stücke bildenden vollkommen frischen Gehlenits, dessen äußere Lagen früher bereits analysirt wurden. Auch in diesem Kern ist *Vesuvian* eingeschlossen, dessen Isolirung jedoch nicht gelang. Die Kruste (4) bestimmte V. v. Zepharovich als *Samoit* (5), auf dessen Formel die Analyse mit dem Unterschiede hinweist, daß viel Thonerde durch Eisenoxyd vertreten ist.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew. ²⁾
30.78	22.24	0.41	3.01	37.93	6.10	0.87	100.79	3.01.

¹⁾ Glühverlust. — ²⁾ Nach Vrba.

G. vom Rath (6) fand *Orthit* neben Albit (7) in einem Trachyteinschluß des trachytischen Conglomerats vom Langenberge unfern Heisterbach, Siebengebirge. Man kennt nun *drei* Vorkommen dieses sonst nur an altkrystallinisches Gestein gebundenen Minerals in vulcanischen Gesteinen [Laach (8), Vesuv (9)].

J. A. Cabell (10) analysirte *Allanit* von einem neuen Fundorte: Amherst County, Virginia. Die Werthe entsprechen sehr nahe der allgemein adoptirten Formel $R_2^{\text{II}} R_2^{\text{III}} \text{Si}_3 \text{O}_{12}$.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CeO	LaO	DiO	YO	BeO	CaO	MgO	H ₂ O
31.28	16.45	3.49	13.67	11.24	9.90	1.65	0.24	8.69	0.22	2.28	
Summe = 99.06; spec. Gew. = 3.83.											

H. Eck (11) publicirt eine von Finkener ausgeführte Analyse (A) des *Milarits* (12).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 109. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 59, 26. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1878, 1170. — (4) A. a. O. Analyse Nr. 3. — (5) Dana, System of Min. 5. Edit., 478. — (6) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 547; Jahrb. Min. 1874, 423. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1250. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1868, 814. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1215. — (10) Chem. News 30, 141. — (11) Jahrb. Min. 1874, 61. — (12) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1802; f. 1872, 1124; f. 1878, 1178.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
70.04	11.62	10.05	0.20	5.74	0.65	1.69	99.99	2.5.

M. Bauer (1) bespricht die Strukturverhältnisse (sogenannte Körnerprobe) und die optischen Eigenschaften der *Glimmer*, sowie einiger glimmerähnlichen Mineralien (*Margarit*, *Damourit*, *Cymatolith*). — P. Schweitzer (2) analysirte die zwei *Glimmervarietäten*, welche in dem granitischen Gneisse von New-York auftreten.

1. Weißer Glimmer, *Muscovit*; 2. schwarzer Glimmer, *Biotit*.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O
1. {	47.0090	32.4680	—	4.4216	1.0540	8.8594
1. {	46.4585	32.7565	—	4.0070	1.0272	8.8594
2.	36.5791	12.6879	9.5408	20.7402	7.8860	8.8475

	Na ₂ O	H ₂ O	F	Summe	Summe ¹⁾
1. {	1.5606	3.4426	2.0646	100.8748	100.0055
1. {	1.5606	3.4426	2.1646	100.2764	99.3650
2.	0.9900	2.7741	0.8828	100.8274	99.9770.

¹⁾ Nach Abzug einer dem Gehalt an F äquivalenten Menge Sauerstoff. — Außerdem in 1. Spuren von Li₂O, in 2. von TiO₂.

E. Ludwig (3) publicirt mehrere *Glimmeranalysen*: 1. Magnesiaglimmer, olivengrün mit Magneteisen von Morawitz, Banat. Analysirt von J. Rumpf. — 2. Magnesiaglimmer von Pargas, Finnland, gelbgrüne sechsseitige Säulchen. Analysirt von E. Ludwig. — 3. Magnesiaglimmer von Ratnapura, Ceylon. Analysirt von A. Popovits. Blafsgelbe Blätter, hier und da mit gelben Punkten von Eisenoxydhydrat als Anzeichen beginnender Zersetzung. — 4. Magnesiaglimmer von Penneville, Pennsylvanien, analysirt von E. F. Neminarz. Vollkommen frisches Material von brauner Farbe. — 5. Magnesiaglimmer vom Baikalsee, analysirt von K. John. Schwarzbraun, zweiaxig.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **26**, 187; Jahrb. Min. 1874, 866; Jahrb. Min. 1875, 538. — (2) Am. Chemist **4**, 445. — (3) Min. Mitth. 1874, 177 und 239; Jahrb. Min. 1874, 977.

	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	Spur	40·16	15·79	2·53	4·12	26·15	7·64	0·37	3·58	100·34
2.	4·21	43·43	13·76	0·16	1·35	27·20	8·06	1·30	0·92	100·39
3.	2·19	42·26	15·64	0·23	1·52	27·23	8·68	—	2·91	100·66
4.	1·94	44·29	12·12	1·40	1·44	27·86	7·06	2·16	2·09	100·36
5.	1·57	40·00	17·28	0·72	4·88	23·91	8·57	1·47	1·37	99·77

Außerdem Spuren in 1. von CaO und Mn; in 2. und 4. von Li₂O; in 5. von MnO und Li₂O.

Spec Gew. 1. = 2·75; 2. = 2·867 bis 2·8674; 3. = 2·742; 4. = 2·776 bis 2·781; 5. = 2·870.

Ueber *Glimmer* aus Eklogit, siehe unter Geologie.

F. Scharff (1) bekämpft wiederholt (2) die spezifische Selbstständigkeit des *Sericits*.

A. Streng (3) beschreibt den *Apophyllit* vom Limberger Kopfe bei Buchholz, östlich vom Siebengebirge und liefert eine Partialanalyse, nach welcher derselbe 51·95 Proc. SiO₂, 3·24 Proc. Al₂O₃, 23·69 Proc. CaO enthält.

F. v. Kobell (4) analysirte mehrere dem Serpentin und mit diesem dem Olivin verwandte Silicathydrate.

1. *Chrysotil* von Zermatt; bläsgelbe, faserige Massen. — 2. *Antigorit* von Zermatt; dunkelgrüne, krystallinische, monotome Massen. — 3. Ein Mineral von Kraubath, Steiermark, dem Marmolit von Hoboken nahestehend; dicht, gelblichweiß. — 4. *Marmolit* von Hoboken; krystallinisch-blätterig.

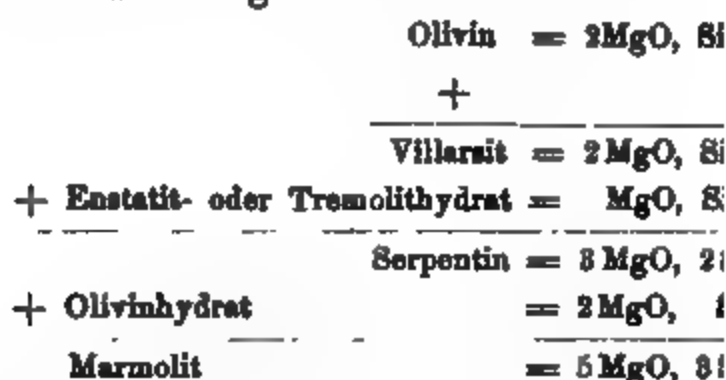
	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
1.	42·5	43·0	2·0	—	13·1	100·6	—
2.	42·73	36·51	7·20	1·33	11·66	99·43	—
3.	42·0	38·5	1·0	Spur	17·5	99·0	2·13
4.	42·00	41·00	0·90	0·26	15·00	99·16	—

Außerdem sehr geringe Spuren von Cr₂O₃ in 1., von Mn₂O₃ in 3.

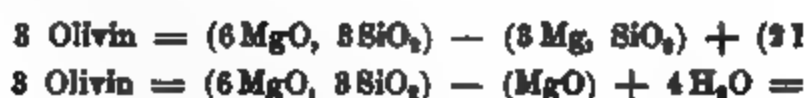
Hiernach ordnen sich die untersuchten Mineralien den zwei Species unter : dem *Serpentin* (3 MgO, SiO₂, 2 H₂O) : der Chrysotil und der Antigorit, dem *Marmolit* (5 MgO, 3 SiO₂, 4 H₂O) : der Vorhauserit (5) und das Mineral von Kraubath. Der zu-

(1) Jahrb. Min. 1874, 271. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1219; f. 1872, 1120. — (3) Jahrb. Min. 1874, 572. — (4) Im Auss. Jahrb. Min. 1874, 733. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1857, 679.

nächst nur rechnerische Zusammenhang dieser ergibt sich aus Folgendem :



Mit demselben Rechte lassen sich die Processe unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser er nicht von *einem*, sondern *mehreren* Moleküle existirend ausgeht :



Beigefügt sind der Arbeit allgemeinere Bemerkungen über die Werth und die Möglichkeit einer wissenschaftlichen solcher rechnerischer Gruppierungen.

A. Liversidge (1) untersuchte ein neuseeländisches *Nickel-Magnesiumsilicat* von Noumea, der neuseeländischen Caledoniens. Es findet sich mit Chromeisen Gängen eines Serpentin und wird von den A. Silicats durchschwärmt, so daß es in dem Neuseeländischen in den Waben liegt. Unter Wasser zerfällt das Mineral, welches an der Zunge haftet und sich zerbricht, in kleine Stücke. Härte = 2.5 bis 3. Die Formel 10 (NiO, MgO), 8 SiO₂, 3 H₂O :

SiO ₂	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	NiO	MgO	CaO
47.276	1.560	23.960	21.583	Spur
47.197	1.776	24.060	21.733	Spur

A. E. Nordenskjöld (2) fand *Ceritkry* glanz eingeschlossen, die Er den gewöhnlichen.

(1) Chem. Soc. J. [2] 11, 613. — (2) Im Ausg. D. 1874, 476.

Krystallform des Cerits (hexagonales System) entgegen als rhombisch bestimmte mit den Flächen ∞P , $\infty \bar{P}_{1/2}$, $\infty \bar{P}_{\infty}$, $\infty \bar{P}_{\infty}$, \bar{P}_{∞} , und dem Axenverhältnisse 1 : 0.9988 : 0.8127. Eine von T. Nordström ausgeführte Analyse bewies, daß es sich wirklich um Cerit handelte, der etwas fluorhaltig ist. Der Wassergehalt wird wegen seines Wechsels (3.5 bis 9 Proc.) als unwesentlich bezeichnet.

Th. Schlösing (1) gelangte durch zweckentsprechende Schlämmungsversuche (2) zum Nachweise, daß auch in den Thonen zweierlei Kaolinsubstanz (3) vorhanden ist, eine feinkrystallinische, welche sich physikalisch wie ein feiner Sand verhält und ein „argile colloïdale“, auf welchen die dem Sammelbegriffe Thon zugeschriebenen Eigenschaften allein zu beziehen sind. Er macht auf die große Wichtigkeit aufmerksam, welche diese Unterscheidung für die Praxis besitzt, da sich die relativen Mengen dieser beiden ihrer Wirkung nach äußerst verschiedenen Substanzen in den Thonen nicht gleich bleiben. — In späteren Publikationen (4) giebt Er für einige Kaoline quantitative Analysen, unter Anwendung Seiner Schlämmungsmethode ausgeführt. Zu dem Zwecke entfernt Er zunächst die groben Sandbeimengungen durch Absetzen und Decantiren, dann wird sehr verdünnte Salzsäure zugesetzt, ausgewaschen und zur Suspension mit etwas Ammoniak versetztes Wasser angewandt. In wenig Minuten schon sinkt quarziger, feldspathiger und glimmeriger Sand, mit Kaolinsand gemengt, nieder, besonders viel bei Kaolinen, weniger bei plastischen Thonen. Um sicher alles gröbere Material zu entfernen decantirt Schlösing erst nach 24 Stunden und wendet nun zur Gewinnung des sich sehr langsam zu Boden setzenden Restes cylindrische Gefäße an, welche unten in einen weiten Trichter enden, der durch Kautschukverband mit einem kleinen Gefäße communicirt. Diese Anordnung erlaubt den Absatz beliebig oft zu entfernen, ohne

(1) Compt. rend. 78, 1438. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1166. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1299; f. 1871, 1121. — (4) Compt. rend. 79, 376 und 478.

den noch in Suspension befindlichen The Decantiren durch einander schütteln zu m I. bezeichneten Absätze wurden durch bl mit II. eingeführten durch die eben geschild

1. Kaolin von Les Pleux, Manche. Verwan 14.64 g nach 10'; B = 2 g nach 30'; C = 1.55 g nach 24'; II. a = 1.30 g nach 2 Tagen; b = 0.056 g nach 13 Tagen; d = 0.46 g nach 37 Tagen

2. Kaolin, ebenfalls aus dem Departement M 40 g Substanz, welche schon durch eine vorläufige Sande gereinigt worden waren. I. = 31 g; II. a b = 2.49 g nach 2 Tagen; c = 0.72 g nach 7 7 34 Tagen; e = 0.59 g suspendirter Rest.

3. Kaolin von Tolfa, Italien. Verwandt wu nur ein Absatz (3.56 g) untersucht, der sich zwisch bildet hatte. II. a = 1.90 g in 8 Tagen; b = 0 0.25 g in 57 Tagen; d suspendirter Rest.

Die Zeiten sind durchgängig vom Beginn des

		H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
1. I.	A	Nicht weiter analysirte Sande				
	B	13.06	48.73	37.48	0.52	—
	C	13.50	46.71	38.74	0.43	—
	D	13.85	46.14	38.67	0.37	—
II.	a	13.82	46.60	39.57	0.14	—
	b	14.05	46.81	39.19	0.24	—
	c	14.87	46.52	38.88	0.42	—
	d	14.90	46.97	38.46	—	—
	e	16.89	46.40	34.10	—	—
2. I.	A	13.73	46.23	38.03	—	—
II.	a	13.00	46.55	40.05	—	—
	b	13.92	46.20	38.05	—	—
	c	14.28	nicht bestim			
	d	12.70	46.57	36.46	—	—
	e	10.00	49.57	32.32	1.98	—
3. I.	A	13.95	45.26	38.03	—	0.16
II.	a	14.64	42.30	40.16	0.19	1.43
	b	15.90	38.05	38.40	0.12	3.81
	c	16.30	37.60	39.56	—	3.95
	d	10.70	40.61	35.40	—	1.59

*) Unbedeutende Differenz zwischen Summe

Die Resultate Seiner in extenso mitgetheilten Untersuchungen sowie derjenigen der Kaoline von la Lizolle (Allier), Bretagne, Bayonne, China, welche nicht numerisch belegt werden, faßt Schlösing dahin zusammen, daß zwar der wesentlichste Bestandtheil aller dieser Kaoline auf die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ hinweist, daß sich aber in den späteren Sedimenten immer reichlicher ein zweites Silicat einstellt, welches in dem in Suspension verharrenden Rest ziemlich rein vorliegt. Dieses zweite Silicat, Sein „argile colloïdale“, ist ärmer an Thonerde, reicher an Kieselsäure, Magnesia und vor Allem an Kali.

C. Bischof (1) analysirte einen *Kaolin* von Göppersdorf, Kreis Strehlen, Schlesien.

Al_2O_3	SiO_2 ¹⁾	SiO_2 ²⁾	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	X ³⁾	Summe
21.85	20.44	49.00	wenig	0.23	0.61	0.84	0.68	7.08	100.23

¹⁾ Chemisch gebunden. — ²⁾ Als Sand. — ³⁾ Glühverlust.

Nach A. Frenzel (2) besteht ein Kaolin von Langenstriegis bei Freiberg aus :

SiO_2	Al_2O_3	H_2O	Summe
48.82	38.51	13.20	100.53.

Unter dem Mikroskop löste sich das Pulver in krystallinische Körner auf; zur Porcellanfabrikation erwies sich das Material wegen zu geringer Plasticität unbrauchbar. — Ador und Rilliet (3) analysirten ein plastisches Mineral von Collonges beim Fort l'Ecluse, Departement Ain, welches sich vom Kaolin durch geringeren Gehalt an Kieselsäure, durch höheren an Wasser unterscheidet. Von letzterem entweichen 13 Proc. erst in der Rothgluth. Sie fanden beim Aufschließen mit Soda 38.22 Proc. SiO_2 und 35.40 Proc. Al_2O_3 ; bei Anwendung von concentrirter Salzsäure 39.60 Proc. SiO_2 und 34.01 Proc. Al_2O_3 . — Ueber den Gehalt französischer Kaoline an Zinn, vgl. oben (4).

J. Rumpf (5) fand auf dem Michaelerberge bei Tüffer, Steiermark, an der Grenze zwischen Leithakalk und Trachyt

(1) Dingl. pol. J. 212, 60. — (2) Jahrb. Min. 1874, 675. — (3) N. Arch. ph. nat. 49, 242. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1242. — (5) Min. Mitth. 1874, 282.

Knollen eines amorphen, verschiedenartig gelb, roth und braun gefärbten Minerals. Die von R. Haller ausgeführten Analysen einer orangerothern (A) und einer leberbraunen Varietät (B) beweisen, daß es sich um ein dem *Halloysit* verwandtes Mineral handelt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A	31·01	40·47	2·26	1·64	Spur	24·27	99·65	2·06
B	25·66	30·82	1·37	—	14·34	27·68	99·87	—

A. Kenngott (1) macht auf die Unzulänglichkeit der vorhandenen *Bol*analysen aufmerksam, indem Er der gewöhnlichen Auffassung, welche im Bol nur die Thonerde und das Eisenoxyd neben SiO₂ und H₂O als wesentlich betrachtet, entgegen in mehreren Bolen Kalk nachweist. Schon die leichte Schmelzbarkeit der Proben (von Striegau in Schlesien, Lemnos, Altenberg bei Aachen, Habichtswald und Kaiserstuhl) zeigt, daß kein reines Aluminiumsilicat vorliegen kann.

Nach F. Sandberger (2) zeigen die *Zeolithe* in den Drusen der Feldspathbasalte von Geisnidda, Vogelsberg, folgende Altersfolge : 1. Gismondin, 2. Phillipsit, 3. Chabasit.

M. Bauer (3) tritt für die spezifische Selbstständigkeit Seines *Seebachits* (4) ein, welche von P. Groth (5) bezweifelt worden war. Wir benutzen diese Publication, um nachträglich eine von Lepsius ausgeführte Analyse des fraglichen Minerals zu reproduciren :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
44·77	22·10	7·51	3·18	22·07	99·63.

A. Streng (6) beschreibt mehrere Vorkommen von *Phillipsit* krystallographisch. Für die Altersfolge der secundären Mineralien im Basalte des Limberger Kopfes bei Buchholz, östlich vom Siebengebirge giebt Er vom ältesten beginnend folgende Reihe : Phillipsit, Apophyllit (7), Mesolith, Kalkspath.

(1) Jahrb. Min. 1874, 171. — (2) Jahrb. Min. 1874, 173. — (3) Jahrb. Min. 1874, 522. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1123. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, 351. — (6) Jahrb. Min. 1874, 561. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1259.

Th. Petersen (1) analysirte den früher als Puflerit dem Prehnit zugerechneten *Desmin* vom Puflerloch bei der Seiferalpe. Derselbe ist beinahe wasserhell, schwach grünlich, weiß gefärbt und findet sich, von Chabasit, seltener von Analcim und Thomsonit begleitet, in Höhlungen des Augitporphyrs. A giebt die Werthe der Analyse, B die der Desminformel $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A	55.61	15.62	7.83	2.01	0.47	18.19	99.23	2.167
B	57.42	16.43	8.93	—	—	17.22	100	—

A. Streng (2) giebt krystallographische Details über *Gismondin* vom Schifffenberg bei Giessen, welcher hier übrigens jünger als Phillipsit ist (3).

Nach G. vom Rath (4) kommen in Drusen des Turmalingranits von Elba an zeolithischen Mineralien *Desmin*, *Stilbit* und ein neuer Zeolith, *Foresit*, vor. Der Foresit krystallisirt rhombisch, zeigt $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $0P$ und seltener P und scheint, soweit unvollkommene Messungen einen Schluß gestatten, mit *Desmin* isomorph zu sein. Die Analyse A entspricht den Werthen B der Formel $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{CaO}, 8\text{Al}_2\text{O}_3, 24\text{SiO}_2, 24\text{H}_2\text{O}$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A	49.96	27.40	5.47	0.40	0.77	1.88	15.07	100.45	2.408 bis 2.407
B	49.27	28.14	5.76	—	—	2.05	14.78	100	—

Gleichzeitig tritt auch *Pollux* sowohl in derben Massen, als in Krystallen auf. Von letzteren wog ein Exemplar 71 g, während das bekannte der Pariser Ecole des mines nur 20 g wiegt. Das spec. Gewicht bestimmte vom Rath zu 2.877, den Wassergehalt zu 2.54 Proc.

S. R. Paykull (5) nennt *Raut* einen vermuthlich durch Zersetzung des Eläoliths entstandenen, dem Thomsonit verwandten Zeolith von der Insel Lamö bei Brewig, Norwegen. Das grau-

(1) Aus dem 14. Ber. des Offenbacher Vereins für Naturkunde in Jahrb. Min. 1874, 480. — (2) Jahrb. Min. 1874, 578. — (3) Vgl. Sandberger's Beobachtungen, diesen Jahresber. S. 1264. — (4) Pogg. Ann. 153, 81; Jahrb. Min. 1874, 516. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1884.

schwarze, feinkörnige Mineral zeigt keine Krystallformen, besitzt die Härte 5 und schließt kleine Mengen von Hornblende u. s. w. ein. Die Analyse wird auf die Formel $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O}$, Al_2O_3 , 2SiO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, worin $\text{Na}_2 : \text{Ca} = 2 : 1$, bezogen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
89.21	81.79	0.57	5.07	11.65	11.71	99.90	2.48 bis 18°.

J. P. Cooke (1) publicirt eine Monographie über die *Vermiculite* und ihre chemisch-krystallographischen Beziehungen zu den Glimmern. Mit Uebergang des krystallographischen Details entnehmen wir der Arbeit folgende Analysen :

1. *Sterlingit* von Sterling, Massachusetts, ein dem *Damourit* nahe stehendes Mineral, von dem ihn nur eine Differenz in dem Winkel der optischen Axen unterscheidet. Gelb bis gelblichweiß, Perlmutterglanz, Härte 2 bis 3. Analysirt von C. E. Munroe. — Unter dem Namen *Culsageit* wird eine Varietät des *Jefferisits* von der Culsagee-Grube, Macon County, Nordcarolina, beschrieben, lichter gefärbt und spaltbarer als dieser. Von den von F. A. Genth (2) publicirten Analysen differiren die Cooke's nur hinsichtlich des Wassergehaltes (Analysen Nr. 2 bis 4). — *Hallit* endlich wird ein vermuthlich hexagonal krystallisirendes glimmerartiges Mineral von grüner oder gelber Farbe genannt, das sich zu East Nottingham, südlich von Oxford, Chester County, Massachusetts, in Serpentin vorfindet. Die Analysen 5 und 6 beziehen sich auf die grüne, 7 und 8 auf die gelbe Varietät und wurden von C. E. Munroe ausgeführt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	48.87	36.45	3.86	—	—	10.86	5.19	99.73	2.828 bis 2.832
2.	37.58	19.78	5.95	0.58	25.18	—	11.09	100.06	2.225
3.	37.43	19.75	5.95	0.58	25.58	—	11.09	100.88	
4.	37.10	20.22	5.95	0.58	25.07	—	11.09	100.01	
5.	35.97	7.61	8.83	1.13	31.34	0.43	14.32	99.68	2.398
6.	35.80	7.29	8.73	1.13	31.56	0.49	14.33	99.93	
7.	35.17	7.74	9.76	0.32	31.61	0.56	14.65	99.81	2.402
8.	35.34	7.42	9.61	0.32	31.41	0.65	14.91	99.66	

In 7 und 8 Sparen von Mn.

A. Schrauf (3) führt für den Fall, daß sich im monoklinischen Systeme zwei der Axenparameter wie im hexagonalen

(1) Proceedings of the American academy of arts and sciences 1874, 85; Jahrb. Min. 1874, 635. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1157 (Analysen Nr. 44 und 45). — (3) Min. Mitth. 1874, 161.

Systeme verhalten, d. h. wie $\sqrt{3} : 1$, den Namen *klinohexagonales Subsystem* ein und findet nach den Kokscharow'schen Messungen diesen Fall in der Natur für *Klinochlor* verwirklicht. Es führen dieselben nämlich auf das Axenverhältniß $\sqrt{3} \times 0.99991 : 1 : 1.97201$. Einen Vorgänger hat Schrauf in A. E. Nordenskjöld, der, wie Schrauf berichtet, bei Untersuchungen des monoklinen *Thomsenoliths* auf ein Axenverhältniß $1 : 1 : 1.0444$ stieß und hierfür den Namen *klinoquadratisches Subsystem* einführte. — E. F. Neminarz (1) analysirte grüne, durchsichtige Tafeln des *Klinochlors* von Chester County, Pennsylvanien.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	H ₂ O	Summe
81.08	18.85	1.09	1.55	2.88	38.50	0.81	11.58	100.74

Spec. Gew. = 2.705.

A. J. Egger (2) untersuchte einen *Ripidolith* aus dem Zillerthal.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
26.02	20.16	1.07	28.08	0.44	15.50	9.65	100.92	2.955.

G. A. Bertels (3) bezeichnet mit dem Namen *Phäactinit* ein neues Mineral der Chloritgruppe, zwischen Melanolith und Delessit stehend. Dasselbe findet sich als Umsetzungsproduct der Hornblende in dem von Bertels Isenit genannten Gesteine (4) und bildet strahlige, im polarisirten Lichte deutlich krystallinische Massen von schmutzig graubrauner Farbe. Härte = 2. Spec. Gewicht = 2.997 bis 3.057 bei 20°. Mit Salzsäure behandelt scheidet es die Kieselsäure unter Wahrung der Form ab. Die Analyse A wird unter B durch Abzug allen Eisenoxyduls und einer entsprechenden Menge Oxyds als Magneteisen corrigirt, weil die Masse auf die Magnetnadel wirkt und sich die Einsprenglinge auch mikroskopisch nachweisen lassen. C giebt die Werthe der Formel $2RO, 2R_2O_3, 4SiO_2 + 3H_2O$, worin $RO = CaO, MgO$ und wenig MnO ,

(1) Min. Mitth. 1874, 176; Jahrb. Min. 1874, 868. — (2) Min. Mitth. 1874, 244. — (3) Separatabdruck aus Verb. d. Würzburger physik.-medicin. Ges. [2] 8. — (4) Dieser Bericht unter Geologie.

R_2O_3 aber Al_2O_3 und Fe_2O_3 zu ungefähr gleichen (äquivalenten) Mengen bezeichnet.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	H ₂ O	Summe
A (gef.)	32.78	15.60	29.90	2.98	1.15	4.90	6.74	7.51	101.56
B (corr.)	35.5	16.9	25.4	—	1.4	5.8	7.2	8.1	99.8
C (ber.)	36.7	15.7	24.5	—	—	6.1	8.5	8.2	99.7

E. Becker (1) hatte früher in Gemeinschaft mit M. Websky eine dem nassauischen Aphrosiderit (2) ähnliche Substanz aus dem Granite von Striegau, Schlesien, untersucht und dieselbe nach den Resultaten der von Ihm (A) und Websky (B) ausgeführten Analysen unter dem Namen *Strigovit* auf die Formel $4(RO, SiO_2) \cdot 3R_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 8H_2O$ bezogen. M. Websky (3) wiederholte die Untersuchung mit vollkommen frischem Materiale und erhielt die Werthe unter C, welche Er der Formel $H_4R_2(R_2)Si_2O_{11}$, worin $R_2 = \frac{1}{2}Fe + \frac{1}{2}(Mn, Ca, Mg)$ und $(R_2) = \frac{2}{3}(Al_2) + \frac{1}{3}(Fe_2)$ ist, unterordnet.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe	Sp.G.
A	32.62	16.66	16.04	16.74	—	2.02	3.16	12.87	99.61	—
B	32.60	14.08	21.94	12.47	—	—	3.82	14.81	99.72	2.788
C	28.425	16.604	11.432 ¹⁾	26.211 ¹⁾	7.247	0.364	0.364	9.309	99.956	3.141 ²⁾

¹⁾ Diese Zahlen resultiren bei einer Bestimmung des FeO durch Titiren; eine Controlbestimmung durch Reduction von Gold aus Goldchlorid ergab 12.106 Proc. Fe₂O₃ und 25.604 Proc. FeO. — ²⁾ Bei 13°; eine zweite Bestimmung ergab 3.146 bei 13.5°.

Leffler (4) analysirte ein dem Serpentin äußerlich sehr ähnliches Mineral von Langenbielau, Schlesien, und bezog die Resultate auf die Formel $3(MgO, SiO_2) + 2(Al_2O_3, SiO_2)$, indem Er den geringen, erst in hoher Temperatur entweichenden Wassergehalt vernachlässigte. M. Websky (5) macht aber darauf aufmerksam, daß sich eine weit zutreffendere Formel aufstellen läßt, wenn man diesen Wassergehalt mit in Rechnung zieht. Er giebt dem Minerale den Namen *Allophit* und die Formel $H_6Mg_{15}Al_3Si_{10}O_{50}$. Die Leffler'sche Analyse hatte ergeben:

(1) Dissertation, Breslau 1868; Jahrb. Min. 1869, 236. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 739; f. 1872, 1124. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 25, 388; Jahrb. Min. 1874, 301. — (4) Dissertation, Breslau 1873. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 25, 399.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
36.225	21.925	2.175	0.850	35.525	2.975	99.675	2.641.

Ueber ein neues Silicat, *Grochaut*, siehe oben unter Magnochromit (1).

Nach A. Frenzel (2) ist der für Lillit gehaltene Ueberzug der Freiburger Pseudomorphosen von Eisenkies und Magnetkies ein dem *Neolith* nahestehendes Mineral der Zusammensetzung A. Die Werthe unter B entsprechen der Formel: $4\text{FeO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe
A	22.28	16.82	2.44	41.19	4.28	1.82	1.81	8.88	98.97
B	21.25	18.20	—	50.99	—	—	—	9.56	100.

K. John (3) analysirte eine in böhmischen Melaphyrmandelsteinen vorkommende *Grünerde*.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	CO ₂	H ₂ O	Summe
84.17	11.84	1.77	14.87	24.19	2.26	1.60	12.52	102.72.

Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Vanadinen und mit Fluoriden.

Nach A. Brezina (4) hat Guiscardi schon 1856 Seinen *Guarinit* (5) als rhombisch beschrieben, also früher als V. v. Lang (6). Die Axen berechnete Guiscardi zu 1 : 0.9896 : 0.3712.

E. S. Dana (7) giebt eine kritische Uebersicht sämtlicher am *Datolith* beobachteter Flächen. — J. L. Smith (8) veröffentlicht die Analyse eines *Datoliths* von Santa Clara, Californien, dessen Mineralassociation oben (9) geschildert wurde.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1247. — (2) Jahrb. Min. 1874, 676. — (3) Min. Mitth. 1874, 243. — (4) Min. Mitth. 1874, 285. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 717. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1160. — (7) Min. Mitth. 1874, 1; Jahrb. Min. 1874, 629. — (8) Sill. Am. J. [3] 8, 434; Compt. rend. 79, 813; Ann. chim. phys. [5] 8, 428; Jahrb. Min. 1875, 90. — (9) Vgl. diesen Jahresber. S. 1256.

Das untersuchte Mineral ist ungefärbt, krystallinisch, zeigt aber keine Krystallflächen.

SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
88.02	21.62	88.87	5.61	99.12	2.988

A. v. Lasaulx (1) prüfte behufs Aufklärung der Differenzen zwischen Seinen und Pisani's (2) Analysen des *Ardennits* oder *Dewalquits* mehrere Varietäten auf Arsen. Während die dunkle Varietät, die Seinen und Bettendorff's Untersuchungen zu Grunde gelegen hatte, wiederholt als *arsenfrei* befunden wurde, ergab eine weit hellere Varietät eine mit Pisani's Analyse beinahe identische Zusammensetzung (28.82 Proc. SiO₂, 6.64 Proc. As₂O₃, spec. Gewicht = 3.662), eine der Farbe nach mittlere Varietät auch einen mittleren Gehalt an As₂O₃ (2.76 bis 2.982 Proc.). Lasaulx erklärt die Erscheinung durch isomorphe Vertretung der Vanadinsäure durch Arsensäure und nimmt für den von Ihm eingeführten Namen Ardennit die Priorität gegenüber dem Dewalquit in Anspruch.

H. Klemm (3) publicirt mehrere *Topas*-analysen, welche Er auf die Formel $5\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{F}_6, \text{SiF}_4$ bezieht.

1. Pyrophyllit, 2. Topas von Miask, 3. von Freiberg (? der Referent), 4. Werthe der Formel unter Umrechnung der Fluoride in die entsprechenden Oxyde :

	1.	2.	3.	4.
F	17.106	17.167	17.447	17.50
SiO ₂	83.643	83.469	88.823	88.16
Al ₂ O ₃	56.218	56.529	56.850	56.70.

Titanate, Molybdate, Wolframiate.

N. v. Kokscharow (4) maß einen kleinen, aber sehr flächenreichen und scharf ausgebildeten *Titaneisenkrystall* aus

(1) Jahrb. Min. 1874, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1126; f. 1873, 1181. — (3) Aus einer Dissertation in Arch. Pharm. [3] 4, 258; Jahrb. Min. 1874, 189. — (4) Compt. rend. 79, 784; Ann. chim. phys. [5] 8, 471.

dem Goldsande von Atliansk bei Miask. Der Krystall zeigt deutlich tetraëdrische Ausbildung und führt zu den Grundzahlen $R = 85^{\circ}30'56''$ und $94^{\circ}29'4''$; $OR : R = 122^{\circ}1'32''$; Hauptaxe : Nebenaxen $= 1.38458 : 1$. Das spec. Gewicht wurde zu 4.75 bestimmt.

J. L. Smith (1) analysirte den *Warwickit* (2) von Neuem und bezieht die gefundenen Werthe (A) auf die Formel 5MgO , $3\text{B}_2\text{O}_3 + (\text{MgO}, \text{FeO})$, 2TiO_2 (B).

	B_2O_3	TiO_2	MgO	FeO	SiO_2	Al_2O_3	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	27.80	23.82	86.80	7.02	1.00	2.21	98.65	8.862
B (ber.)	20.57	23.58	85.86	10.49	—	—	100	—

C. Zerrenner (3) beschreibt hemimorphe Krystalle von *Molybdänblei* vom oberen Schwarzgrubner Gange zu Příbram.

A. Carnot (4) untersuchte die bei Meymac, Departement Corrèze (5), vorkommenden Wolframiate.

1. bis 3. *Wolfram*. Spec. Gew. $= 6.54$. 1. und 2. Schwarze, glänzende Fragmente, Strich braun; 3. Blätterig, schwarz und graulich geädert, Strich grau. — 4. und 5. *Scheelit*.

	WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Ta_2O_5	X ¹⁾	H_2O	Summe
1.	74.75	16.17	6.40	0.40	0.17	0.95 ²⁾	1.12	—	99.96
2.	74.25	15.85	6.51	0.80	0.04	1.10 ²⁾	—	0.70	99.25
3.	72.67	14.70	8.28	0.70	Spur	0.90 ²⁾	4.00	1.55	99.50 ²⁾
4.	74.50	1.05 ⁴⁾	0.30 ⁵⁾	18.70	—	—	5.20	—	99.75
5.	74.20	1.51 ⁴⁾	0.35 ⁵⁾	18.84	—	0.40	4.24	—	99.54.

1) Gangart. — 2) In anderen Proben stieg der Gehalt an Ta_2O_5 bis 5 Proc. — 3) Differenz zwischen Summe und Posten. — 4) Fe_2O_3 . — 5) Mn_2O_3 .

Phosphate, Arseniate.

B. Niederstadt (6) analysirte mehrere Proben des *Phosphorits* von Logrosan, Estremadura, wie derselbe im Handel

(1) Sill. Am. J. [3] 8, 432; Compt. rend. 79, 696; Ann. chim. phys. [5] 8, 425; Jahrb. Min. 1875, 89. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 811; f. 1853, 853. — (3) Min. Mitth. 1874, 91; Jahrb. Min. 1874, 634. — (4) Compt. rend. 79, 637. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 107.

vorkommt und für Hamburg einen wichtigen Einfuhrartikel (1872 über 11000 kg) bildet. Vor dem Lahnphosphorit zeichnet sich derselbe durch die unbedeutende Menge von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus, Stoffen, welche das Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure in unlösliche veranlassen. Dagegen steht der Gehalt an Säure durch beträchtliche Beimengungen an Quarz hinter dem der Guanosorten um ungefähr 6 Proc. zurück.

	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$	CaCO_3	CaSO_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaF_2	SiO_2	H_2O	Summe
1.	54.691	7.010	8.065	1.200	0.621	0.165	1.520	25.720	0.250	99.242
2.	62.352	1.605	13.688	2.440	0.528	0.985	1.204	16.412	0.175	99.389
3.	57.369	0.708	7.385	1.599	0.453	0.405	1.822	29.428	0.790	99.959
4.	59.594	3.977	13.327	0.858	0.910	0.427	0.983	19.164	0.721	99.961

In 1. und 4. Spuren von Mn.

Nivoit (1) bespricht die *Kalkphosphate* von Ciply, südlich von Mons, Belgien. Dieselben kommen in Knollen von bräunlicher Farbe in Erbsen- bis Faustgrösse vor und bilden ein durch Kalk cementirtes Conglomerat von 0.60 bis 1.50 m Mächtigkeit in der oberen Kreide (A). Die unterteufende Kreide enthält sehr viele kleine Körner, welche sich, bisher für Glaukonit gehalten, bei der chemischen Analyse (B) ebenfalls als Phosphat herausstellen. Verglichen wird das belgische Vorkommen mit einem französischen, dem von Perthes, Departement Ardennes, aus der untern weissen Kreide (C).

	X ¹⁾	Y ²⁾	P_2O_5	SO_3	Cl	F	CaO	Fe_2O_3	Summe
A	25.55 ³⁾	1.30	20.35 ⁴⁾	0.12	0.25	0.18	51.60	0.90	100.13 ⁵⁾
B	31.00	2.10	11.13 ⁶⁾	—	—	—	54.00	1.10	99.33
C	25.10 ⁷⁾	1.65	21.10 ⁸⁾	—	0.14	n. best.	50.89	1.20	100.08

¹⁾ Glühverlust (Wasser, organische Substanz, Kohlensäure). — ²⁾ Sand und Thon. — ³⁾ Hiervon 0.35 Proc. N. — ⁴⁾ 44.42 Proc. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ entsprechend. — ⁵⁾ Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. — ⁶⁾ 24.30 Proc. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. — ⁷⁾ Hiervon 0.25 Proc. N. — ⁸⁾ 46.06 Proc. $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ entsprechend.

H. B. Yardley (2) untersuchte *Koprolithen* von Jerusalem. Die Proben waren schon gepulvert als sie in die Hand des Analytikers kamen; nähere Angaben über den Fundort u. s. w. fehlen.

(1) Compt. rend. **79**, 256. — (2) Chem. News **39**, 280.

H ₂ O	S	P ₂ O ₅	CO ₂	SO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Sand	Summe
9.41	2.22	11.05 ¹⁾	2.83 ²⁾	3.87	18.40	4.25	53.80	99.83.

¹⁾ Entsprechend 24.12 Proc. Ca₃P₂O₈. — ²⁾ Entsprechend 5.29 Proc. CaCO₃.

F. Radominski (1) beschreibt unter dem Namen *Kararfveit* ein bisher für Gadolinit gehaltenes Mineral von Kararfvet bei Fahlun, Schweden. Charakteristisch für dasselbe ist ein Gehalt an Fluor. Von hellgelber bis brauner Farbe tritt es in unvollkommenen Krystallen und krystallinischen Massen bis über 1 kg schwer mit Gadolinit und Hjelmet in Albit auf. Die mit sehr unreinem Material ausgeführten Analysen ergaben im Mittel :

X ¹⁾	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	H ₂ O	Summe	Sp. Gew.
67.40	1.24	Spur	0.82	27.88	4.85	Spur	100.69	4.93.

¹⁾ Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

A. Frenzel (2) belegt ein früher zu Haidingerit gerechnetes monoklin krystallisirendes Mineral von Joachimsthal mit dem Namen *Wapplerit*, nachdem zwei Analysen (A und B) auf die von der Formel des Haidingerits abweichende Zusammensetzung 2 CaO, As₂O₅, 8 H₂O (C), worin etwas CaO durch MgO ersetzt ist, hinweisen. Bei 100° verliert es 5 H₂O, den Rest bei 360°, so daß es sich bei ersterer Temperatur in Haidingerit (2 CaO, As₂O₅, 3 H₂O) umwandelt.

	As ₂ O ₅	CaO	MgO	H ₂ O	Summe
A (gef.)	47.70	14.19	8.29	29.40	99.58
B (gef.)	47.69	15.60	7.35	29.49	100.13
C (ber.)	47.83	23.04	—	29.63	100.

A. Weisbach (3) beschreibt einen neuen Fund von *Roselith*, von welchem Minerale bisher nur zwei Stufen bekannt waren, ebenfalls wie die frühern von Schneeberg, aber im Gegensatze zu den älteren Krystallen tafelförmig durch Vorwalten von $\infty\bar{P}\infty$, während bei den ersteren $\bar{P}\infty$ groß entwickelt ist. Nach einer Revision der in Freiberg aufbewahrten Stufe erklärt sich Weisbach für die Annahme eines *rhombischen* Krystallsystems

(1) Compt. rend. 78, 764; Bull. soc. chim. [2] 21, 3 und 293; Jahrb. Min. 1875, 90. — (2) Min. Mitth. 1874, 279; Jahrb. Min. 1875, 315. — (3) Jahrb. Min. 1874, 46.

und glaubt, da das Strichpulver farblos ist, daß die rothe Farbe des Roselith's zufällig und der durch Children's qualitative Analyse nachgewiesene Kobaltgehalt unwesentlich sei. — C. Winkler (1) publicirt eine quantitative Analyse (A) des neuen Roselithvorkommens, die Er auf die Formel $3\text{RO}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ (B), worin $\text{R} = \text{Ca}, \text{Mg}$ und Co im Verhältnisse $18 : 5 : 7$ ist, bezieht.

	CaO	MgO	CoO	As ₂ O ₅	H ₂ O	Summe
A (gef.)	28.72	4.67	12.45	49.96	9.69	100.49
B (ber.)	22.95	4.55	11.96	52.85	8.19	100.

A. Schrauf (2) liefert eine ausführliche Monographie, welche neben historischen Notizen und eingehenden krystallographischen Untersuchungen chemische Analysen des ältern und neuern Vorkommens enthält. Den morphologischen Bestimmungen entnehmen wir nur, daß A. Schrauf ein *triklines* Krystallsystem fand mit dem Axenverhältniß $= 2.2046 : 1 : 1.4463$ und den Winkeln $91^\circ 0'$, $89^\circ 26'$ und $90^\circ 40'$, also nur wenig von rechten Winkeln abweichend. Die Analysen beziehen sich sowohl auf das ältere (A), als das neuere Vorkommen (B), und lassen die Möglichkeit offen, in der Formel 10 oder 12 H_2O anzunehmen; jedoch ist Schrauf zu der erstern Annahme geneigt. Hinsichtlich der übrigen Stoffe führt A zu $6\text{CaO}, 2\text{MgO}, 4\text{CoO}, 4\text{As}_2\text{O}_5$, B zu $7\text{CaO}, 2\text{MgO}, 3\text{CoO}, 4\text{As}_2\text{O}_5$, so daß sich bei Annahme von $12\text{H}_2\text{O}$ für beide Vorkommen die allgemeine Formel $3\text{RO}, \text{As}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ ergeben würde (3).

C. Werthe der Formel $6\text{CaO}, 2\text{MgO}, 4\text{CoO}, 4\text{As}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$. — D. Dieselbe Formel mit $12\text{H}_2\text{O}$. — E. Formel $7\text{CaO}, 2\text{MgO}, 3\text{CoO}, 4\text{As}_2\text{O}_5, 10\text{H}_2\text{O}$. — F. Dieselbe Formel mit $12\text{H}_2\text{O}$.

(1) J. pr. Chem. [2] **10**, 192; Jahrb. Min. 1874, 870. — (2) Min. Mitth. 1878, 292 und 1874, 187; Jahrb. Min. 1874, 869. — (3) Hierzu Bemerkungen A. Weisbach's in Jahrb. Min. 1874, 871; A. Schrauf's in Jahrb. Min. 1875, 55.

	CaO	MgO	CoO	As ₂ O ₅	H ₂ O	Spec. Gew.
A	19.2	4.8	15.9 ¹⁾	49.6	10.5	8.585 bis 8.738
B	21.9	4.8	12.1 ¹⁾	50.9	10.8	8.506
C	18.50	4.40	16.52	50.66	9.91	—
D	18.14	4.81	16.16	49.68	11.66	—
E	21.81	4.42	12.52	51.21	10.04	—
F	21.88	4.86	12.29	50.19	11.78	—

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

A. Frenzel (1) bestätigte durch eine erneute Analyse die Annahme H. Ferber's (2), wonach der *Cabrerit* aus der Sierra Cabrera, Spanien, der Formel $3(\text{NiO}, \text{MgO}), \text{As}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht :

As ₂ O ₅	NiO	CoO	MgO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
41.42	25.08	1.49	6.94	25.78	100.66	2.92 bei 16°.

C. Winkler (3) giebt für Weisbach's *Rhagit* (4) die genauere Zusammensetzung, wie folgt, an :

A. Analyse; B. auf 100 reducirt nach Abzug der Verunreinigungen;
C. Werthe der Formel $5\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$.

	Bi ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CoO	CaO	H ₂ O	X ¹⁾	Summe
A (gef.)	72.76	14.20	1.62		1.47	0.50	4.62	8.26	98.43
B (corr.)	79.45	15.50	—		—	—	5.05	—	100
B (ber.)	79.49	15.62	—		—	—	4.89	—	100.

¹⁾ Bergart.

N. v. Kokscharow (5) unternahm eine Reihe von Messungen an *Skorodit*krystallen, ohne daß die Resultate unter einander oder mit denen anderer Autoren befriedigend gestimmt hätten. Aus Seinen besten Messungen leitet Er das Axenverhältniß : Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1.15774 : 1.13809 : 1 ab. — Ferner macht Er darauf aufmerksam, daß der verstorbene N. v. Nordenskjöld das durch Zersetzung des Arsenkieses im Gebirgszuge Adun-Tschilon, Nertschinsker Gebiet, gebildete Mineral, welches allgemein für

(1) Jahrb. Min. 1874, 682. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1868, 306. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 190. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1135. — (5) N. Petamb. Acad. Bull. 19, 564.

erdigen Skorodit gehalten wird, für eine besondere Species erklärte, welcher Er den Namen *Jogynait* gab.

A. Frenzel (1) nennt *Miriquidit* ein mit Kupferuran-
glimmer zu Schneeberg brechendes Mineral von schwärzlich bis
gelblich brauner Farbe. Die qualitative Untersuchung ergab PbO ,
 Fe_2O_3 , As_2O_5 , P_2O_5 und H_2O ; eine quantitative Analyse ge-
stattete die geringe, mit Brauneisen, Eisenocker u. s. w. verun-
reinigte Menge nicht, doch erwies sich die Verbindung als sehr
basisch. G. vom Rath fand die kleinen Kryställchen nach
 $\text{R} = 66^\circ$, woraus $a : b : b : b = 3.3630 : 1 : 1 : 1$.

Carbonate, Nitrate, Borate, Sulfate, Sulfate mit Carbonaten.

N. v. Kokscharow (2) veröffentlicht Messungen an
*Aragonit*krystallen von Bilin, welche auf das Axenverhältniß:
Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = $1.15763 : 1.60657 : 1$ führen.

G. vom Rath (3) beschreibt einen ausgezeichneten *Kalk-*
*spath*krystall vom Oberen See, Nordamerika, E. S. Dana (4)
einen *Kalkspath*drilling von Dognazka, Ungarn. Individuen der
Form $\frac{7}{2}\text{R}$ sind nach 2R mit einander verwachsen. — G. Tschermak (5) erwähnt eine besonders schöne Stalagmitengruppe von
Kalkspath aus der Adelsberger Grotte.

Nach A. Carnot (6) lassen sich unter den *Wismuthspath-*
proben, welche dem Ausgehenden der Gänge von Meymac,
Departement Corrèze (7), entnommen sind, nach der Verschieden-
heit des Gehalts an Kohlensäure und Wasser drei Typen unter-
scheiden, von denen Er die unten folgenden Analysen und

(1) Vorläufige Mitth. in Jahrb. Min. 1872, 939; ausführlicher Jahrb. Min. 1874, 673. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 19, 558. — (3) Pogg. Ann. 153, 17; Jahrb. Min. 1874, 732. — (4) Min. Mitth. 1874, 180. — (5) Min. Mitth. 1874, 179. — (6) Compt. rend. 39, 304. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229 und S. 1236.

physikalischen Beschreibungen giebt. Das Mineral ist offenbar ein Zersetzungsproduct des Schwefelwismuths (1), das im Innern des Ganges vorkommt.

1. Typus : Grauweiß, etwas blätterig, Strich grauweiß; 2. Typus : Dunkelgrau, mitunter etwas grünlich, faserig, Strich grau; 3. Typus : Weiß, erdig mit gelblichen Stellen, Strich weiß.

	1.	2.	3.
Wismuthoxyd	89.75	87.50	86.90
Bleioxyd	0.55	0.44	0.40
Kupferoxyd	Spur	—	—
Eisenoxydul	0.58	0.50	0.48
Kalk	0.85	0.55	0.88
Magnesia	Spur	0.07	0.05
Schwefelsäure	0.25	0.22	0.13
Arsensäure	0.73	0.80	0.65
Antimonsäure	0.57	1.25	1.20
Chlorwasserstoff	0.87	0.20	0.14
Kohlensäure	3.74	4.15	5.35
Wasser	2.76	3.55	3.02
Gangmasse	0.20	0.30	1.10
Summe	99.80	99.53	99.75 ¹⁾
Spec. Gew.	6.94	7.26	7.08

¹⁾ Im Original steht fälschlich : 99.57.

Andere Analysen ergaben ziemlich constante Werthe (86 bis 90 Proc.) für Bi_2O_3 , aber folgende variable für CO_2 und H_2O :

CO_2	3.96	3.74	4.15	5.35	4.82	3.14	3.57	5.35	6.48
H_2O	2.54	2.76	3.55	2.40	3.13	4.86	4.50	3.02	1.94
Summe	6.50	6.50	7.70	7.75	7.95	8.00	8.07	8.37	8.37.

X. Ducloux (2) nennt *Rivotit* ein amorphes gelbgrünes bis dunkel graugrünes Mineral, das sich, mit Malachit verunreinigt und in Kalk eingeschlossen, am Westabhange der Sierra del Cadi, Provinz Lerida, Spanien, vorfindet. Die Resultate der Analyse bezieht Er auf die eigenthümliche Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4(\text{Cu, Ag})\text{CO}_3$.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1236. — (2) Compt. rend. 76, 1471; Jahrb. Min. 1875, 90.

Sb_2O_3	CO_2	CuO	AgO	CaO	Summe	Spec. Gew.
42.00	21.00	39.50	1.18	Spur	108.68	3.55 bis 3.62.

Nach A. Guyard (H. Tamm) (1) rührt die gelbe Färbung des natürlichen *Salpeters* von Kaliumchromat, die violette von Mangannitrat her. Die gelben erdigen Flecke, welche die begleitenden Gesteine mitunter zeigen, werden auf Calcium- und Magnesiumchromat zurückgeführt. Jod tritt nach Demselben im Salpeter als Kaliumjodat, nicht als Natriumjodat oder Jodnatrium auf, mitunter aber auch als überjodsaures Salz, dann aber immer als überjodsaures Natrium.

G. Tschermak (2) führt unter dem Namen *Ludwigit* ein neues Mineral ein, das mit Magneteisenerz in körnigem Kalke bei Morawitza, Banat, vorkommt. Dasselbe ist faserig, von schwarzgrüner Färbung oder dunkelschwarz mit einem Stiche ins Violette und erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung vollkommen frei von Magneteisenbeimengungen. Von den beiden unten reproducirten Analysen bezieht sich A auf die grüne, B auf die dunklere Varietät. Sie wurden von E. Ludwig und L. Sipöcz ausgeführt. Die muthmaßliche Constitution des Minerals wird von G. Tschermak ausführlich discutirt und der Annahme einer Formel $3\text{MgO}, \text{B}_2\text{O}_3 + \text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ der Vorzug gegeben, in welcher für die hellere Varietät $\text{R} = \text{Fe}_\frac{1}{2} + \text{Mg}_\frac{1}{2}$, für die dunklere $\text{R} = \text{Fe}$ ist. Die berechneten Werthe sind den betreffenden Analysen beigesetzt.

	B_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	16.09	39.92	12.46	31.69	100.16	3.907 bis 3.951
A (ber.)	17.02	38.90	11.67	32.41	100	—
B (gef.)	15.06	39.29	17.67	26.91	98.93	4.016
B (ber.)	16.59	37.91	17.06	28.44	100	—

F. Berwerth (3) untersuchte ein Umwandlungsproduct der schwarzgrünen Varietät des neuen Minerals. Die unten gegebene Analyse wird unter Bezug auf den Befund der minera-

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 60. — (2) Ann. Chem. 174, 112; Min. Mitth. 1874, 58; Jahrb. Min. 1874, 630. — (3) Min. Mitth. 1874, 247.

logischen Untersuchung auf ein Gemenge von Brauneisenerz, Talk, Brucit, Magnesit und Kalkspath gedeutet, eine Annahme, welche wie die Zusammenstellung zeigt, mit der Analyse vollkommen übereinstimmt.

B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	H ₂ O	Summe	Sp. G.
0.80	75.84	Spur	0.09	5.80	1.65	2.88	14.51	101.02	3.41.
		Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	H ₂ O	Summe	
Brauneisen		75.44	—	—	—	—	12.78	88.17	
Talk		—	—	1.44	—	2.88	0.22	4.54	
Brucit		—	—	3.08	—	—	1.89	4.47	
Magnesit		—	—	1.40	1.54	—	—	2.94	
Kalkspath		—	0.09	—	0.07	—	—	0.16	
Ber. Summen		75.44	0.09	5.92	1.61	2.88	14.34	100.28	
Analyse ¹⁾		75.84	0.09	5.80	1.65	2.88	14.51	100.22.	

¹⁾ Ausschliesslich der Borsäure.

St. Maskelyne und Flight (1) treten der Ansicht Pisani's, Jannettaz' und Schrauf's (2) bei, daß im *Lanarkit* keine Kohlensäure enthalten sei. Die Analyse eines sehr reinen Materials ergab Ihnen die Werthe unter A, während die Werthe B der Formel $\text{PbSO}_4 + \text{PbO}$ entsprechen.

	SbSO ₄	PbO	Summe
A (gef.)	57.70	42.89	100.59
B (ber.)	57.605	42.895	100

Glühverlust 0.008 Proc. bei 100°, 0.149 Proc. bei Rothgluth.

Nachdem auch der *Caledonit* nach den Untersuchungen Maskelyne's und Flight's keine Kohlensäure enthält, würde nur ein Sulfocarbonat bekannt sein, der Leadhillit, vielleicht auch Laspeyres' Maxit (3). Maskelyne und Flight (4) fanden nämlich in einem Minerale, das sich optisch und kristallographisch mit Caledonit identificiren liefs, die Werthe A; hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchten Sie einen unzweifelhaften Caledonit mit dem unter B reproducirten Resultate, das Sie auf die Formel $5 \text{PbSO}_4 + 3 \text{CuH}_2\text{O}_2 + 2 \text{PbH}_2\text{O}_2$ beziehen.

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 103. — (2) Jahresber. f. 1873, 1198. —
 (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200. — (4) Chem. Soc. J. [2] 12, 101.

	PbSO ₄	PbO	CuO	CO ₂	H ₂ O
A	60·23	25·12	9·41	1·484	—
B	59·49	26·19	9·178	—	3·701.

V. v. Zepharovich (1) veröffentlicht Messungen an den *Glauberit*krystallen von Westeregeln (2) und gelangt zu folgenden Elementen : Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptaxe = 1·2199 : 1 : 1·0275; Axenwinkel = 67°49'10". — G. Tschermak (3) beschreibt *Glauberit* von Priola, Sizilien.

C. Zerr enner (4) giebt eine Notiz über die verschiedene Beschaffenheit der Flächen an *Schwerspath*krystallen von Příbram.

W. H. Miller (5) stellte krystallographisch-optische Untersuchungen am *Anhydrit* an. — K. v. Fritsch (6) schildert das *Anhydrit*- und *Gyps*-Vorkommen von Airolo und Val Canaria. Es zeigt sich dort die furchtbare Kraft, welche die mit der Umsetzung des Anhydrits zu Gyps verbundene Ausdehnung ausübt, an der Zerreißung der im sich umwandelnden Gesteine eingeschlossenen Krystalle. Im Anhydrite vollkommen regelrecht ausgebildet, stellen sie im Gypse nur noch auseinander gerissene Trümmer dar. Als solche Einschlüsse werden beschrieben : Bitterspath (4 R. 0 R im Anhydrit, Spaltungsrhomboëder im Gyps), Quarz, in Brauneisenstein umgewandelter Eisenkies, Disthen (häufig oberflächlich in hellen Glimmer oder Talk pseudomorphosirt), Glimmer- und Talkblättchen (wohl meist aus Disthen entstanden, da dieser im Anhydrit häufig, im Gyps selten ist, während für Glimmer und Talk das Umgekehrte gilt), sehr selten Turmalin. Nachdem Disthen und Turmalin bisher noch nicht im Calciumsulfat, wohl aber im Carbonat gefunden wurden, so könnte man hierin eine neue Stütze der alten Ansicht finden, es hätte sich Anhydrit und Gyps aus einem präexistirenden Kalkstein gebildet, wenn dieser Auffassung nicht die Einlagerung und Anlagerung von Kalk und Dolomitbänken,

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 59, 16; Jahrb. Min. 1874, 543. —

(2) Vgl. diesen Jahresber. unter Pseudomorphosen. — (3) Min. Mitth. 1874,

179. — (4) Min. Mitth. 1874, 92. — (5) Phil. Mag. [4] 43, 124. —

(6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 299.

sowie das Auftreten von Bitterspath im Sulfat selbst widerspräche, da nicht abzusehen, warum sich solche einzelne Partien der allgemeinen Metamorphose hätten entziehen können.

Einige Analysen gesteinsartig auftretenden Gypses, siehe unter „Geologie“.

Nach G. Krause (1) kommt im Hangenden des Stafsfurter Salzlagers *Bittersalz* vor. Die Analysen ergaben :

Mg	SO ₄	H ₂ O ¹⁾	H ₂ O ²⁾	Summe
9.73	38.98	48.29	n. best.	—
10.17	40.80	39.45	9.91	100.33

¹⁾ bei 140°. — ²⁾ Glühverlust.

Da Bittersalz 51.21 Proc. H₂O erfordert, so betrachtet Krause die Substanz als (MgSO₄ + 7 H₂O) + x (MgSO₄ + y H₂O). Die Beimengung als wasserfreies Sulfat gedacht, würde einen Gehalt von 3.83 neben 96.38 Proc. Bittersalz ergeben.

M. v. Lill (2) analysirte (A) den *Polyhalit* von Stebnik, Galizien. B giebt die corrigirten Werthe nach Abzug des Eisenoxyds und Chlornatriums.

	CaSO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	NaCl	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Summe
A (gef.)	44.47	20.22	27.14	1.61	0.04	6.25	99.73
B (corr.)	45.22	20.56	27.60	—	—	6.35	99.73.

F. Wibel (3) benennt *Guanovulit* ein von C. Gottsche aufgefundenes Mineral. Dasselbe bildet das Innere eines zerquetschten Vogeleies aus rohem Peruguano, während die Schale aus Calciumcarbonat und Calciumphosphat, durch organische Substanz braun gefärbt, besteht. Es ist gelblichweiß, seiden- bis atlasglänzend, blätterig und liefert beim Umkrystallisiren rhombische Formen. Härte = 2. Bei der Erhitzung verflüchtigt sich bis 100° Nichts, dann tritt bis 145° ein Verlust von 10.91 Proc. aus wenig H₄NCl und vorwiegend H₂O und H₂N bestehend ein, bei 190° Schwärzung. Der Gesamtglühverlust beträgt 36.10 Proc. Eine besondere Bestimmung der entweichenden H₂SO₄ ergab

(1) Arch. Pharm. [3] 5, 423. — (2) Min. Mitth. 1874, 89. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 892.

24·08 Proc., wodurch sich die organische Substanz aus dem Gesammtglühverluste zu 1·11 berechnet. Ferner ergab die Analyse folgende Werthe :

X ¹⁾	Cl	SO ₃ ²⁾	K ₂ O	H ₂ N	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Spec. Gew.
0·26	0·58	48·48	84·75	8·46	1·88			2·33 bis 2·65.

¹⁾ Unlöslich in H₂O. — ²⁾ Gesamtmenge.

Aus diesen Daten berechnet Wibel die Zusammensetzung A und bezieht das Mineral auf die Formel $K_7(H_4N)_3H_3, (SO_4)_6 + 4H_2O = (H_4N)_3SO_4 + 2K_2SO_4 + 3KHSO_4 + 4H_2O$ mit den Werthen B :

	H ₂ O	SO ₃	K ₂ O	(H ₄ N) ₃ O
A	9·82	49·60	85·49	5·09
B	10·30	50·01	84·27	5·42.

Nach J. Lehmann (1) kommt *Ettringit*, ein neues Mineral, in Kalkeinschlüssen aus der Lava vom Ettringer und Meyener Bellenberg, Eifel, vor. Das Mineral, zuerst mit Chalkomorphit (2) identificirt, ist wie dieser hexagonal mit den Formen : P, ∞ P, 0P, $\frac{1}{2}$ P und dem Axenverhältnisse 1 : 0·9434. Eine mit sehr wenig Material (0·3623 g) ausgeführte Analyse (A) wird unter Annahme des Verlustes als SO₃ auf die Formel $Al_2O_3, 3SO_3 + 6(CaO, H_2O) + 26H_2O$ (B) bezogen :

	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	H ₂ O	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	7·76	16·64	27·27	45·82 ²⁾	2·51	100	1·7504
B (ber.)	8·21	19·12	26·77	45·90	—	100	—

¹⁾ Verlust. — ²⁾ Bei 120° entwichen 33 Proc., bei 150° 34 Proc., bei 200° 36 Proc., in der Rothglühhitze 45·8 Proc.

C. Hintze (3) stellte vergleichende Untersuchungen zwischen *Leadhillit* und Laspeyres' *Maxit* (4) an. Hiernach wären beide Mineralien *identisch*, aber nach der Formel $2PbSO_4, 4PbCO_3, PbO, 2H_2O$ zusammengesetzt. Speciell der Wassergehalt der beiden Substanzen wurde verglichen und ergab für 100° keinen Verlust, für 200° einen sehr geringen (c. 0·1 Proc.),

(1) Jahrb. Min. 1874, 278. — (2) Jahresber. f. 1873, 1178. — (3) Pogg. Ann. 153, 256; Jahrb. Min. 1874, 974. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200.

bei längerer Erhitzung dagegen folgende als gleich zu betrachtende Werthe :

	1 ^h	5 ^h	10 ^h	15 ^h	20 ^h
Leadhillit (Schottland)	0.489	0.848	0.978	1.846	1.785
Maxit (Sardinien)	0.445	0.850	0.966	1.353	1.789.

Ebenso wurde die optische Beschaffenheit (rhombisches Krystallsystem) identisch befunden. Eine Analyse endlich des Maxit ergab die Werthe unter A, während die der Formel entsprechenden unter B verzeichnet sind.

	PbO	SO ₃	CO ₂	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
A (gef.)	80.80	8.17	9.18	2.00	100.15	6.547 bei 18.9°
B (ber.)	80.76	8.27	9.11	1.86	100	—

Fluoride; Chloride; Organoide.

F. Klocke (1) bespricht Combinationen des *Flusspathes* aus dem Münsterthale und anderen badischen Fundorten. Als neue Formen werden $\infty O^{7/3}$ und $8 O 4$ beschrieben. Beigegeben ist ein kritisches Verzeichniß aller am Flusspathe beobachteten Flächen.

Ueber das Krystallsystem des *Thomsenolith* (2) siehe unter Klinochlor (3).

E. S. Dana (4) giebt krystallographische Details einiger australischer *Atakamit*krystalle.

R. Helmacker (5) publicirt Studien über die Bildung von *Steinsalz*.

F. Sandberger (6) beschreibt ein von dem Entdecker Raymondi nach dem Fundorte Huantajaya im südlichen Peru *Huantajayit* genanntes Mineral, welches in Würfeln und Octaëdern

(1) Separatabdruck aus Berichte der naturforsch. Ges. zu Freiburg ③; Jahrb. Min. 1874, 781. — (2) Dana, System of Mineralogy. 5th Edit., 129. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1267. — (4) Min. Mitth. 1874, 108. — (5) Chem. Centr. 1874, 589, 556 u. 570. — (6) Jahrb. Min. 1874, 174.

krystallisirt und nach einer Analyse Raymondi's aus 20 NaCl auf 1 AgCl besteht.

O. Löw (1) nennt *Wheelerit* ein neues fossiles Harz aus den Kreideligniten von Nacimiento und anderen Orten Neu-Mexico's. Das gelbliche Mineral tritt in Sprüngen oder in dünnen Zwischenlagen der Kohle auf, ist in Alkohol beinahe vollständig löslich, ebenso in Aether, Schwefelsäure, Kali, weniger in Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 154°; höher erhitzt brennt es unter aromatischem Geruche mit rufsender Flamme und Hinterlassung einer voluminösen Kohle. Die Analysen A und B werden auf die Formel C_5H_6O (C) bezogen.

	C	H	O
A (gef.)	73.07	7.95	n. best.
B (gef.)	72.87	7.88	n. best.
C (ber.)	73.11	7.81	19.58.

C. Doelter (2) schlägt den Namen *Duxit* für ein Harz vor, daß sich als kleines, 25 bis 75 mm mächtiges Flötz in der Braunkohle von Dux, Böhmen, vorfindet. Es ist undurchsichtig, dunkelbraun, schmilzt bei 246°. Die von Fischer ausgeführte Analyse ergab neben 2.72 Proc. Wasser und 1.94 Proc. Asche :

C	H	S	O	Summe	Spec. Gew.
78.25	8.14	0.42	13.19	100	1.183.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

J. D. Dana (3) publicirt eine ausführliche Beschreibung der zahlreichen *Pseudomorphosen* von der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fostergrube (4). Das Magneteisen ist, etwa 40 m mächtig, einem syenitischen Gneisse eingelagert, dessen ver-

(1) Sill. Am. J. [3] 3, 571. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 145. — (3) Sill. Am. J. [3] 3, 371 und 447; Compt. rend. 80, 231; Jahrb. Min. 1875, 310. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1161, 1163, 1175, 1180, 1182 und 1192.

schiedene, zwischen Hornblendeschiefer, Gneiß, Syenit und Granulit schwankende Varietäten bänderweise angeordnet sind. Chondroit ist dem Magneteisen bis zur Hälfte der Gesamtmasse beigemischt, daneben kommt, wenn auch zurücktretender, Dolomit vor. In Adern des Lagers finden sich die zusammensetzenden Mineralien schön krystallisirt. An vielen Stellen ruft das Lager den Eindruck einer Breccie hervor, eine Zertrümmerung, die wohl namentlich mit der leichten Spaltbarkeit des Chondroits zusammenhängt und den umändernden Agentien Zugang und Spielraum verschafft hat. Dana beschreibt von dieser Lagerstätte nicht weniger denn *sechszehn* verschiedene Pseudomorphosen, die Er in folgende Abtheilungen unterordnet.

A. Pseudomorphosen, aus *Serpentin* oder aus einem Gemenge von *Serpentin* und *Dolomit* zusammengesetzt : 1. Cubische Krystalle nach einem unbekannten Minerale; 2. Hexagonale Prismen, vermuthlich *nach Kalkspath*; 3. Hexagonale Prismen, vermuthlich *nach Apatit*; 4. Blätterige Aggregate *nach Chlorit* (*Ripidolith*); 5. Derbe Massen und Krystalle *nach Chondroit*; 6. Prismatische und derbe Massen *nach Enstatit*; 7. Krystallinische Aggregate *nach Hornblende*; 8. Blätterige bis derbe Massen *nach Biotit*; 9. Rhomboëder *nach Dolomit*; 10. Derbe Massen *nach Brucit*; 11. Rectanguläre Tafeln nach einem unbekannten Minerale.

B. Pseudomorphosen, aus *Brucit* bestehend : 12. Lamellen *nach Dolomit*.

C. Pseudomorphosen, aus *Magneteisen* bestehend : 13. Rhomboëdrische Formen *nach Dolomit*; 14. *Nach Chondroit* und anderen Mineralien.

D. Pseudomorphosen, aus *Magnetkies* bestehend : 15. Lamellen *nach Serpentin*.

E. Pseudomorphosen, aus *Dolomit* bestehend : 16. *Nach Chondroit*.

1. Die Stücke besitzen ausgezeichnete hexaëdrische Spaltbarkeit und bestehen theils nur aus Serpentin, theils aus einem Gemenge von diesem Minerale und Dolomit, dessen beide Bestandtheile dann hart an einander anstoßen, ohne in einander überzugehen. Der Serpentin enthält nach einer von Allen ausgeführten Analyse nach Abzug von 2.09 Proc. hygroskopischen Wassers :

SiO ₂	MgO	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Summe
41.87	42.48	18.40	2.80		100.

Der Dolomit wurde nur qualitativ untersucht. Daß die Spaltbarkeit dem präexistirenden Mineral und nicht etwa einer chemisch mit Serpentin identischen, morphologisch von ihm verschiedenen Substanz angehört, ergiebt sich aus dem Umstande, daß die kleinsten Theilchen, so weit sie Serpentin sind, keine, so weit sie von Dolomit gebildet werden, rhomboëdrische Spaltbarkeit besitzen.

Aus der rauhen Oberfläche des Dolomits und der glatten des Serpentin scheint zu folgen, daß ersterer das ältere Mineral darstellt. Ueber die Natur des präexistirenden Minerals ist nichts Bestimmtes aufzustellen.

2. Die mit 1. auftretenden hexagonalen Prismen bis zu 50 mm Länge enden mitunter in Rhomboëder mit den Winkeln des Kalkspatha. Sie bestehen vorwaltend aus Serpentin mit wenig Dolomit; umkleidet sind sie mit strahligem Serpentin. Die Basis des einen Prisma besteht nur aus Dolomit mit etwas Magneteisen.

3. Regelmäßige hexagonale Prismen, dem hexaëdrisch spaltbaren Serpentin eingelagert, werden wegen des sonstigen Vorkommens von Apatit in der Grube auf dieses Mineral bezogen. — Nach der Association der bisher beschriebenen Pseudomorphosen werden folgende Acte der Mineralbildung unterschieden: a) Bildung der Kalkspathprismen, b) Umwandlung derselben in Serpentin und Dolomit, c) Ueberkleidung mit faserigem Serpentin, d) Bildung eines Minerals mit sehr deutlichen hexaëdrischen Blätterdurchgängen, e) Umwandlung dieses Minerals in Dolomit und f) theilweise Veränderung des letzteren in Serpentin.

4. Die Serpentin-Pseudomorphosen nach Chlorit sind sehr häufig und in allen Stadien der Umwandlung zu beobachten.

5. Auch der Chondroit ist sehr häufig in Serpentin umgewandelt. Mitunter sind blaß blaugrüne Serpentinmassen in dunkelgrünen eingeschlossen: es wandelte sich dann Chondroit sammt der Matrix (vermuthlich Chlorit) in Serpentin um.

6. Die langen faserigen Massen von Enstatit sind bald theilweise, bald gänzlich in Serpentin umgewandelt.

7. Die Hornblende, welche in einen dunkelgrünen Serpentin verwandelt ist, zeigt theilweise noch die ursprüngliche krystallinische Structur.

8. Die 75 bis 100 mm großen Tafeln eines grau- oder braunschwarzen Glimmers zeigen als Mittelstadium oft eine Umwandlung zu grünen, unelastischen Chloritblättchen.

9. Dolomit bildet einen apfelgrünen Serpentin, in welchem sich mitunter die letzten Reste des Carbonats durch Salzsäure nachweisen lassen.

10. Brucit, der in faserigen Aggregaten dem Dolomit mitunter eingelagert ist, wird von der Umwandlung des letzteren zu Serpentin ebenfalls ergriffen.

11. In weißer oder graulichweißser Grundmasse liegen grüne rectanguläre Tafeln, oft von wolkigen Parteen des einschließenden Minerals umgeben. In der Nähe der Tafeln treten äußerst zahlreich mikroskopische, mit Luft gefüllte Hohlräume auf, die Dana auf ein Zwölftel der Gesamtmasse schätzt. Ihre Häufigkeit wird auch durch die Erhöhung des spec. Gewichts nach dem Auskochen bewiesen. G. W. Hawes fand 2.30 vor und 2.48 nach dem Auskochen. Grüne Tafeln sowohl, als weiße Matrix bestehen aus Serpentin und die Differenz in der Färbung wird nur durch etwas mehr Eisen in den grünen Tafeln hervorgerufen. Eine Mengung aus weißem und grünem Materiale ergab nach einer Analyse von G. W. Hawes:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	H ₂ O	Summe
41.80	0.95	4.65	38.55	13.95	99.90.

Hinsichtlich des präexistirenden Minerals liegen die Vermuthungen vor, daß es rhombisch war und daß es in einer unkrystallisirten Matrix derselben Substanz eingebettet lag. Bei der Umwandlung muß (dies beweisen die Gasbläschen) ein Bestandtheil gasförmig entwichen sein, ein Umstand, der gegen die Präexistenz eines Chrysoliths, auf welchen sonst Vieles hinweist, spricht.

12. Brucit überzieht mitunter, wie der Serpentin, die Chondroditkrystalle und bildet Adern im Gestein. Eine partielle Analyse ergab einen geringen Gehalt an Kieselsäure, von beigemengtem Serpentin herrührend. Die innige Vermischung und die chemische Verwandtschaft mit Dolomit, so wie der gelegentlich noch nachweisbare Gehalt an Kohlensäure machen eine Bildung des Brucits aus Dolomit wahrscheinlich.

13. Dolomit findet sich in allen Stadien der Umwandlung zu Magnet-eisen.

14. Magneteisen überzieht häufig Chondrodit, vermuthlich als gleichzeitiges Product der Umwandlung des Chondrodits in Dolomit. Dunkel gefärbte Stellen des Serpentin verdanken diese Färbung beigemengtem Magneteisen, welches ebenfalls als Nebenproduct bei der Serpentinisirung gebildet wurde.

15. Die unter 11 beschriebenen Tafeln bestehen mitunter aus Magnetkies, der als ein nachträgliches Umwandlungsproduct des Serpentin betrachtet wird.

16. Die Umwandlung des Chondrodits zu Dolomit läßt sich durch Beweisstücke für alle Stadien des Processes erhärten.

Aus Dana's Schlußbemerkungen heben wir folgende Sätze hervor : Alle häufigen Mineralien der Erzlagerstätte mit einziger Ausnahme des Magneteisens sind der Serpentinisirung unterlegen. Aus der Allgemeinheit des Processes muß auf besonders kräftige Agentien (heisse Lösungen oder Dämpfe) geschlossen werden. Die Erhöhung der Temperatur läßt sich auf Umsetzung von Bewegung in Wärme zurückführen, im Hinblick auf die bedeutenden Verwerfungen und Zertrümmerungen, denen das Lager unterworfen war. Als Lieferant der Magnesia muß der Chondrodit betrachtet werden, ein leicht zersetzliches Mineral, welches bei seiner Zersetzung ein wiederum sehr kräftig wirkendes Agens, Fluor, entwickelt. Gleichzeitig mit Serpentin bildeten sich Magneteisen, Dolomit und Brucit. Ueber die Zeitdauer des Processes lassen sich sichere Anhaltspunkte nicht gewinnen. Ferner macht Dana auf die Abhängigkeit aufmerksam, welche zwischen der Serpentinisirung und der Lage der Blätterdurch-

gänge besteht. Von irgend einer Stelle beginnend findet die Umwandlung eine unübersteigliche Grenze an dem nächsten Blätterdurchgange und der dünnen Lage Luft, die sich in denselben eingedrängt. Dieses Gesetz der lagenweisen Verwandlung, „ein für pseudomorphe Umwandlungen allgemein gültiges“, kann vielleicht einiges Licht werfen auf die Form lagenweiser Verwachsungen zwischen Serpentin und Kalkstein, „welche unter dem Namen Eozoon cursiren, d. h. wenn es sich nicht um organische Formen handelt.“ Eine letzte Bemerkung Dana's richtet sich gegen T. St. Hunt, der in vielen Fällen der Bildung durch Umwandlung, namentlich auch der Serpentinisierung, von Umschließung (envelopment) spricht, d. h. einer lagenweisen Krystallisation verschiedenen Materials aus einer und derselben Lösung. Dieser Auffassung gegenüber nimmt Dana für die beschriebenen Vorkommnisse einen ächten Umwandlungsprocess an.

V. v. Zepharovich (1) bestätigt das von G. vom Rath (2) angegebene, später von Reufs bezweifelte Vorkommen von *Silber pseudomorph nach Sprödglasserz* zu Pribram.

E. Döll (3) beschreibt folgende Pseudomorphosen: *Fassait nach Vesuvian* von Cziklova; *Silber nach Rothgiltig* von Pribram; *Strahlkies nach Bournonit* von Pribram, *nach Kupferkies* von Schemnitz, *nach Magnetkies* von Dognatzka, Banat.

Nach C. Zerrenner (4) ist die von F. Babanek (5) herrührende Angabe einer Pseudomorphose von *Eisenkies nach Eugenglanz* von Pribram dahin zu berichtigen, daß *Strahlkies* die verdrängende Substanz ist.

Ueber die Wahrscheinlichkeit, daß Katzenauge *Quarz pseudomorph nach Chrysotil* sei, siehe unter Quarz (6).

F. Sandberger (7) fand die zuerst von Boricky aus

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 33. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 748. — (3) Min. Mitth. 1874, 85. — (4) Min. Mitth. 1874, 93. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1150. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1244. — (7) Jahrb. Min. 1874, 174.

Böhmen beschriebene Pseudomorphose von *Hyalit* nach *Aragonit* bei Geisnidda, Vogelsberg.

G. vom Rath (1) beschreibt *Serpentin* und *Fassait* in Formen des *Monticellit*, für welchen letzteren Namen Er die Priorität vor *Batrachit* beweist. Das Muttergestein der ersteren Pseudomorphosen ist ein meist serpentinisirter Spinell im Gemenge mit *Fassait* und *Kalkspath*, der Fundort der die Schluchten von *Pesmeda* und *Toal della Foja* trennende Felsrücken (2300 m) am *Monzoniberg*, *Tirol*. Die Krystalle, welche neuerdings bis zu 5 cm Gröfse vorgekommen sind, sind rhombisch und lassen sich mit denen des vesuvischen *Monticellit* vollkommen identificiren; ihre Härte ist die des *Serpentins*, die Farbe lichtbraun bis gelb, selten weifs. Mitunter überzieht eine Haut von kohlensaurem Kalke die Krystalle. Unter dem Mikroskope zeigt sich eine gelbe Grundmasse, von grünen Adern durchschwärmt, welche ihrerseits aus kleinen Kugeln bestehen. Die Analysen (1 bis 3) beweisen, dafs verschiedene Umwandlungstadien zu *Serpentin* vorliegen. — Neben diesen Pseudomorphosen finden sich aber auch Aggregate kleiner *Fassaitkörner* in den Gestalten des *Monticellits*, mitunter mit einem Kerne von *Serpentin* (Analyse Nr. 4).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O	Summe	Spec. Gew.
1.	39.51	0.81	6.79	6.25	n. best.	11.87	—	
2.	41.31	1.34	5.73	6.47	33.08	12.35	100.28	2.617 bei 20°
3.	39.67	1.99	6.08	6.59	34.42	12.36	101.11	
4.	47.69	7.01	3.62	24.57	16.10	1.05	99.94	2.960 bei 18°.

V. v. Zepharovich (2) fand die von R. v. Drasche (3) zu *Plaben* beobachtete pseudomorphe Masse in *Kalkbrüchen* von *Elcowitz* und *Ckyn*, *Böhmen*. Das specksteinartige Mineral füllt theils Klüfte des Kalkes aus, theils findet es sich im directen Zusammenhange mit dem *Feldspathe* eines gangartig auftretenden, stark zersetzten *Granits*. Die von W. Gintl ausgeführte Analyse ergab :

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 737; Jahrb. Min. 1875, 413; vgl. hierzu die Bemerkung F. Sandberger's, Jahrb. Min. 1875, 625. — (2) Min. Mitth. 1874, 7; Jahrb. Min. 1874, 653. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1204.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
35.31	18.28	1.26	0.83	31.61	13.26	100.55	2.61.

¹⁾ Glühverlust.

A. Wichmann (1) untersuchte die Substanzen, welche gewöhnlich als Pseudomorphosen *nach Cordierit* aufgefasst werden, mikroskopisch. Es ergab sich ein genetischer Zusammenhang zwischen Cordierit einerseits und folgenden Mineralien andererseits: *Chlorophyllit*, *Praseolith*, *Aspasiolith*, *Gigantolith*, *hartem Fahlunit*, *Pyrargillit* und einigen *Piniten* (grünlichgrauem vom Pinistollen bei Schneeberg, von St. Pardoux, Auvergne, von Penig, Sachsen), während andere *Pinite* (rother vom Pinistollen, von Aue und von Neustadt bei Stolpen, Sachsen), sowie der *Fahlunit* (*Triklasit*) zwar den Charakter pseudomorpher Substanzen besitzen, aber keine Anhaltspunkte darbieten, gerade den Cordierit als ursprüngliche Substanz anzusprechen.

A. Streng (2) beschreibt *Palagonit* in Formen des *Faujasit* von Grossenbuseck bei Giessen, zugleich einem neuen Fundorte für das letztere Mineral; ferner Pseudomorphosen von *Bol* *nach Gismondin* vom Schifftenberg und von Steinbach, ? *Mesotyp* *nach Gismondin*, *Bol* *nach Mesotyp*, sowie *Bol* und *Mesotyp* *nach Chabasit* von Annerod bei Giessen.

F. Sandberger (3) beobachtete *Phillipsit*, pseudomorph *nach Gismondin*, aus dem Dolerit von Elm bei Schlüchtern.

A. v. Lasaulx (4) bespricht tafelförmige Pseudomorphosen (0 R. ∞ R) von *Bitterspath* *nach Kalkspath* von der Grube Friedrich im Stahlberge bei Müsen.

E. Weifs (5) giebt einen ausführlichen Bericht über die Pseudomorphosen von *Steinsalz* *nach Steinsalz* und *nach Carnallit* vom Salzbergwerk Douglasshall bei Westeregeln. Die ersteren liegen in Salzthon, aus welchem sie sich leicht herauslösen lassen, und stellen weisse, gelbliche oder röthliche Parallelepipede dar,

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 675; Jahrb. Min. 1875, 194. — (2) Jahrb. Min. 1874, 576 u. 586. — (3) Jahrb. Min. 1874, 178. — (4) Jahrb. Min. 1874, 164. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **25**, 552; Jahrb. Min. 1874, 306.

einige mm groß, mitunter verschobenen Würfeln gleichend. Rechtwinkelige Kanten sind selten, die meisten schief, mitunter alle, so daß ein Rhomboëder vorzuliegen scheint. Den Kern umhüllt ein papierdünner Ueberzug von Quarz, der beim Einlegen in Wasser allein erhalten bleibt, ähnlich wie solche Hohlräume, von Quarz gebildet, auch schon in der Natur auftreten. Je einen Kern bildet ein einziges Steinsalzindividuum mit durchgehenden Spaltungsrichtungen nach $\infty O \infty$ und ∞O . Den Proceß erklärt Weifs durch Annahme präexistirender Steinsalzwürfel, die ausgelaugt wurden, während sich die Hohlräume durch geringe Contraction der Thonmasse etwas verzerrten. Auf den Wandungen dieser verzogenen Hohlräume schied sich Quarz aus und in sie hinein wurde durch Nachsickern von oben Chlornatrium eingeführt. Möglich, daß von dem im Anfange vorhandenen Steinsalzwürfel ein kleiner Rest verblieben war, der bei der erneuten Zufuhr wieder wuchs und nun ein einziges, dem verschobenen Hohlraum angeschmiegt Individuum darstellt. — Die Pseudomorphosen nach *Carnallit* bilden anscheinend hexagonale Formen bis zu 4 cm Größe, wie ja auch beim Carnallit das jedem mP entsprechende Brachydoma $2mP\infty$ im Gleichgewichte entwickelt zu sein pflegt, mit oder ohne $O P$. Ueberzogen sind sie von Quarz, gelegentlich auch von Eisenkies und Gyps. Die Färbung wird durch Eisenoxyd hervorgebracht. — Die Analysen wurden von Fuhrmann ausgeführt. — Auch Ochsenius (1) publicirte einige Notizen über diese Pseudomorphosen.

1. Steinsalz nach Steinsalz. 2. Steinsalz nach Carnallit. 3. Salzthon :
A. unlöslich (73.81 Proc.), B. löslich (10.79 Proc.).

	NaCl	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	<u>Fe₂O₃ Al₂O₃</u>	H ₂ O ¹⁾	X ²⁾	Summe
1.	63.71	8.97	2.94	1.66	0.92	4.88	16.92	100
2.	90.85	1.46	0.24	1.04	0.88	4.24	1.84	100

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt. — ²⁾ Rückstand, aus SiO₂, sehr wenig Fe₂O₃ und Al₂O₃ bestehend.

(1) Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Wiesbaden 1873, 51.

A.				B.					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	KCl	NaCl	H ₂ O ¹⁾
38.50	19.64	7.02	8.85	0.81	0.38	4.01	1.18	4.60	15.22.

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

V. v. Zepharovich (1) ist geneigt, die von Weiss als Carnallitpseudomorphosen gedeuteten Formen als tesserales anzusehen und sie auf präexistirenden Sylvin zurückzuführen.

Hodges (2) analysirte das *versteinerte Holz* (Cupressoxylon Pritchardi Kraus), das sich an den Ufern des See's Lough Neagh in bedeutender Menge und grossen Stücken (bis 260 kg schwer) vorfindet. Ueber die Zusammensetzung des Wassers dieses Sees und seine angebliche Betheiligung beim Versteinerungsproceß, siehe unter Wasseruntersuchungen. Das Holz war äusserlich weiss, innerlich braun und entwickelte beim Erhitzen einen brenzlichen Geruch.

X ¹⁾	Al ₂ O ₃ ²⁾	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ ³⁾	CaO ³⁾	MgO ³⁾	SiO ₂
6.50	0.68	0.04	0.29	0.25	Spur	1.10	1.95	0.25	89.01.

¹⁾ Glühverlust und organische Substanz. — ²⁾ Löslich in HCl. — ³⁾ Als Silicat. — Summe = 100.07.

Eine zweite Probe ergab 9.1 Proc. Glühverlust, 84.5 Proc. SiO₂ und 1.5 Proc. Fe₂O₃ und Al₂O₃. — G. Bischof (3) hatte bei Untersuchung desselben Holzes 97.71 Proc. SiO₂, sowie 0.54 Proc. Fe₂O₃ und Al₂O₃ gefunden.

H. A. Nicholson (4) beschreibt ein Stück *fossilen Holzes*, das nach ihm von einer Sequoia gigantea stammt und deutliche Spuren einer Bearbeitung *vor* der Versteinerung zeigt. Der Fundort ist in der Nähe von Colorado City in Colorado, wo zahlreiche Reste versteinerter Bäume, meist ungefähr 0.9 bis 1.2 m hoch und 3 bis 6 m im Durchmesser ein seeartig vertieftes Territorium von 400 bis 800 Hektare bedecken.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 16. — (2) Chem. News 30, 102; Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 58. — (3) Lehrb. d. chemischen u. physikalischen Geologie. 1. Aufl. 2, 1547. — (4) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 88.



Chemische Geologie.

Allgemeines; Mikroskopie; Topographie; Erzgänge.

Ueber Wärmeleitung verschiedener Gesteine vgl. oben (1).

A. Heim (2) schildert durch Wort und Bild die wichtigsten *Verwitterungsformen* namentlich alpiner Berge.

C. F. Naumann's (3) letzte Arbeit behandelt die viel discutirten *Felsenschliffe* der Hohburger Porphyrberge in Sachsen. A. Heim (4) und A. E. Törnebohm (5) betheiligen sich neuerdings an der Debatte.

W. Ch. Roberts (6) versuchte die *säulenförmige Absonderung* des Basaltes experimentell nachzuahmen und erhielt säulenartige Structur bei ungleichartigem Erhitzen einer aus feuerfestem Thone und Sand dargestellten Masse bis zur Rothgluth.

P. Harting (7) beschreibt eine am 11. August 1872 bei Elspeet in Geldern entstandene *Blitzröhre*. Die mikroskopische

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 73. — (2) Neujaarsblatt, herausgeg. von der naturf. Ges. in Zürich auf das Jahr 1874; Jahrb. Min. 1874, 323. — (3) Jahrb. Min. 1874, 337; vgl. Berichte über die Verh. der sächs. Ges. der Wissensch. II, 392; A. v. Morlot, Ueber die Gletscher der Vorwelt und ihre Bedeutung, Bern 1844; Jahrb. Min. 1844, 686; Jahrb. Min. 1870, 608; Jahrb. Min. 1870, 989. — (4) Jahrb. Min. 1874, 953. — (5) Jahrb. Min. 1875, 519. — (6) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 91. — (7) Nach einem kurzen von H. Römer herführenden Auss. : Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1539; Jahrb. Min. 1874, 737.

Untersuchung ergab unzählige luftleere Hohlräume, 0·01 bis 2 mm im Durchmesser. J. van der Star analysirte die Masse, in der, wie das Kochen mit Kali ergab, nur Quarz, kein Opal enthalten war.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾
90·2	0·7	0·9	0·1	0·5	0·5	0·6	0·9.

¹⁾ In Salzsäure unlöslich.

A. Knop (1) discutirt die verschiedenen Ansichten über die Bildung der *Oolithe* (2), beschreibt als Beispiel einer Bildung derselben von Luftblasen ausgehend die Absätze im Abflusse der Nauheimer Quelle, und ist geneigt, für gewisse andere Oolithe als primäre Basis des Niederschlags die Schalen umgekommener Conchylienbrut anzunehmen.

J. Lehmann (3) bespricht die *Einschlüsse* in den Laven und Basalten des Niederrheins. Nicht nur die größeren Olivinmassen, die wohl so ziemlich allgemein als Einschlüsse gelten, sondern auch titanhaltiges Magneteisen, Oligoklas, Hyacinth, Sapphir, Hauyn sind ihm Einschlüsse in den basaltischen Gesteinen, für welche das Muttergestein nachzuweisen versucht wird. Ferner werden die Umänderungen, welche von dem einhüllenden Gesteine auf den Einschluss ausgeübt wurden, in mechanische und chemische unterschieden und unter den ersteren die Zertrümmerungen beim Transport sowie bei der Contraction während der Abkühlung verstanden, unter den letzteren die Neubildungen besprochen. Von Einzelheiten sei das Auftreten von Quarzkrystallen in den Drusen der Laven von Laach herausgegriffen, nach Lehmann auskrystallisirt aus einem durch Einschnmelzung von Gesteinseinschlüssen entstandenen Magma.

F. Zirkel (4) untersuchte den Phyllit von Recht im Hohen Venn *mikroskopisch*, H. Möhl (5) Andesite, Basalte, Phonolithe, Trachyte, Diabase von den Sundainseln, Minette aus Sachsen,

(1) Jahrb. Min. 1874, 285. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1208. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 431. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 642. — (5) Jahrb. Min. 1874, 38, 687, 785 und 897.

im Contact mit Basalt veränderten Sandstein. Eine Reihe weiterer mikroskopischer Untersuchungen wird bei den einzelnen Gesteinen Erwähnung finden.

E. C o h e n (1) liefert geognostisch-petrographische Skizzen aus *Südafrika*. Wir müssen uns auf eine Reproduction der Analysen (2) beschränken. — A. H e l l a n d und E. B. M ü n s t e r (3) beschreiben die *Erzlagerstätten* (Eisenkies, Kupferkies, Magnetkies) in den Districten Kōraas und Dovre, Norwegen.

T h. S c h e e r e r (4) stellt ältere und neuere Versuche über die künstliche Darstellung der häufigsten *erz begleitenden Mineralien* zusammen. *Kalkspath* bildet sich aus Lösungen von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser, ebenso *Dolomit* (5) und vermuthlich auch *Braunspath* aus entsprechenden Lösungen. Die Bildung von *Schwerspath* aus überhitzten Lösungen wurde früher (6) beschrieben, ebenso die des *Flussspaths* und die gleichzeitige von Schwerspath und Flussspath. *Kieselsäure* und *Flussspath* wurden bei Wechselwirkung von Kieselfluorbaryum und Chlorcalcium unter einer Temperatur von 250° erhalten, letzterer als Octaëder, erstere aber nicht als Quarz, sondern als Hydrat. Zu gleichem Resultat hinsichtlich der Kieselsäure führten *alle* Versuche, welche S c h e e r e r anstellte, so daß Ihm die Gewinnung von *Quarz* nicht gelang. Ferner wird in Betreff der Krystallform des Flussspaths darauf aufmerksam gemacht, daß sich Octaëder bei Ueberhitzung, Hexaëder bei gewöhnlicher Temperatur bilden, und diese experimentelle Erfahrung mit der Beobachtung verglichen, daß sich die Octaëderform in älteren, die Hexaëderform in Gängen jüngerer Formationen vorfindet. Alle diese Experimente führen zu der Annahme einer Bildung der erz begleitenden Mineralien und hiermit der Erzgänge überhaupt auf *nassem* Wege, theilweise unter erhöhtem Drucke (Ueberhitzung). Die Ausdehnung der Versuche auf die Bildung der Erze selbst stößt deshalb auf

(1) Jahrb. Min. 1874, 460. — (2) Vgl. unter Diabas und Thonschiefer. —

(3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1874, 97. — (4) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 314. —

(5) Vgl. Jahresber. f. 1866, 981. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 251.

große Schwierigkeiten, weil die hierzu nothwendige Verwendung überhitzter alkalischer Schwefelwässer gewöhnlich ein Zerspringen der angewandten Gefäße herbeiführt.

Krystallinische Schiefer und metamorphische Gesteine.

E. Cohen (1) liefs mehrere *Thonschiefer* aus Südafrika analysiren. Theilweise sind es Contactgesteine gegen Granit.

1. Lion's Rump. Mikrokrystallinisches Aggregat von Quarzkörnern mit zwischengelagerten Glimmerblättchen, zurücktretender Plagioklas, stark zersetzter Orthoklas. Analysirt von Lohse. — 2. Fruchtschiefer zwischen Lion's Rump und der Flaggenstation. Kalilauge löst 6 Proc. SiO_2 . Analysirt von A. Rittershausen. — 3. Fruchtschiefer mit deutlicher contourirten Concretionen und einem wasserhellen, optisch-einaxigen Mineral, vielleicht Natronglimmer. Zwischen Lion's Rump und Lion's Head. Analysirt von A. Rittershausen. — 4. Schiefer aus der Nähe des Granits von Sea Point. Die scharf abgegrenzten Concretionen bestehen neben einem chloritischen Minerale aus dem unter Nr. 3 erwähnten Glimmer, der in der Grundmasse zurücktretender entwickelt ist, während in derselben Magnesiaglimmer neben Quarz und einer apolaren Substanz vorwalten. Analysirt von C. G. Matthews. — 5. Ein weiter vom Granit entfernter Schiefer, der dieselben Bestandtheile, nur kleiner entwickelt enthält. Analysirt von Dengler. — 6. Schiefer im Contacte mit dem Granite von der Platte Klip. Die Concretionen des gneißartigen Gesteins sind makroskopisch schärfer, als unter dem Mikroskope contourirt. Sie sowohl, als die Grundmasse bestehen aus braunem Glimmer, Quarz und einem stark zersetzten Minerale, vielleicht Feldspath. Analysirt von E. Waldstein.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	75.49	11.54	1.96	2.57	1.77	1.48	1.38	3.85	0.45	100.49
2.	62.21	17.35	3.06	5.51	1.10	8.03	2.15	1.44	2.96	103.81
3.	68.30	14.78	1.84	4.17	0.99	2.67	4 bis 5		2.01	—
4.	49.48	25.71	4.90	6.86	1.32	4.84	0.57	5.19	2.32	101.69
5.	61.03	19.44	10.06	—	1.09	6.52	2.54	1.93	n. best.	102.61
6.	66.01	15.58	7.70	—	1.31	2.98	3.33	1.08	1.62	99.61

A. E. Törnebohm (2) giebt eine eingehende petrographische Beschreibung der *Gneisse* Schwedens. Der Name

(1) Jahrb. Min. 1874, 460; vgl. diesen Jahresber. S. 1295 und unter Diabas. — (2) Jahrb. Min. 1874, 131.

Eurit wird hierbei für feinkörnige Gemenge von Quarz und Feldspath mit zurücktretendem Glimmer gebraucht, die nach Structur und Uebergängen zu den Gneissen gehören, während bisher der Name auf Felsite hinwies. Die *Hällefinta* wird als gebänderte und porphyrartige unterschieden und für letztere eine Identität mit Lossen's (1) Porphyroiden vermuthet. — P. Schweitzer (2) analysirte die mineralischen Bestandtheile des granitischen *Gneisses*, auf welchem ein Theil der Stadt New-York erbaut ist. Ueber die Analysen wurde oben (3) geeigneten Ortes referirt.

Altkrystallinische und ältere Eruptivgesteine.

A. Pavesi und E. Rondoni (4) untersuchten die Einwirkung kohlensäurehaltiger Wasser auf *Granit* durch vergleichende Analysen der Zersetzungsrinde und des Kernes an alten Moränenblöcken aus der Gegend von Como. Die Exemplare waren einer Tiefe von 8 m entnommen.

1. Unzersetzter Kern; 2. zersetzte Rinde.

	In HCl löslich	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Summe
1.	25.60	2.48	1.99	66.91 ¹⁾	8.21 ¹⁾	100.14
2.	96.54	—	3.45	—	—	99.99.

¹⁾ Ob Aluminium- und Calciumsilicat? D. Referent.

K. A. Lossen (5) publicirt unter dem Titel „Der Bodegang im Harz, eine Granitapophyse von vorwiegend porphyrischer Ausbildung“ einen Aufsatz, welcher wichtige Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen granitischer und porphyrischer Structur, über Contactmetamorphismus, sowie über Genesis des Granits enthält. Wegen Raummangels können wir nur die von Kinkeldy ausgeführten Analysen reproduciren.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1254; f. 1870, 1850; f. 1871, 1200. — (2) Am. Chemist 4, 448. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1244, 1250 und 1258. — (4) Im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 818. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 28, 856; Jahrb. Min. 1875, 542.

1. Hornsteinporphyr des Salbandes vom Gang im Kestenthalrücken. —
2. Granitporphyrähnliches Gestein der Gangmitte.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅
1.	72.30	0.11	15.04	0.64	1.28	0.59	1.59	1.02	4.95	2.18	0.19
2.	70.40	0.28	15.29	0.09	1.69	0.58	1.62	4.09	3.89	1.13	0.22

Außerdem an FeS₂ in 1. = 0.13, in 2. = 0.23; Summen : 1. = 100.02, 2. = 99.51; Spec. Gew. 1. = 2.697 bis 2.701; 2. = 2.68.

J. J. Baranowski (1) beschreibt die *Granitporphyre* von Beucha bei Leipzig und Altenberg, Erzgebirge. Wir entnehmen der Arbeit die beiden Analysen :

1. Beucha. — 2. Altenberg.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	66.3	15.4	7.0	2.3	1.5	4.4	3.5	0.8	101.2
2.	67.1	12.1	8.7	2.5	1.6	5.3	2.4	0.6	100.3

Außerdem Spuren von P₂O₅.

K. Vrba (2) benennt das Gestein der grönländischen Insel Kikkertarsursoak (3), aus welchem J. V. Janovsky (4) einzelne Bestandtheile analysirte, *Eudialytsyenit*.

A. v. Lasaulx (5) bespricht die von Brongniart unter dem Namen *Hemithrène* eingeführten Gesteine, sowie einige verwandte aus dem Gneißgranitplateau des Departement Puy de Dôme. Zunächst macht Er darauf aufmerksam, daß Brongniart ein *Hornblendegestein* Hemithrène genannt hat, nicht aber, wie Naumann (6) und Zirkel (7) es auffassen, einen hornblendeführenden *Kalk*. Eine nähere Untersuchung der betreffenden Gesteine führt zu dem Resultate, daß sie *verschiedenen* Gruppen angehören und als einziges gemeinschaftliches Merkmal den Gehalt an Calciumcarbonat besitzen. Wir entnehmen der Arbeit folgende Analysen :

1. La Goutelle bei Pontaurmur, sog. Hemithrène, einen Lagergang zwischen Gneiß und Gesteinen der Kohlenformation bildend. In einer dichten

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 522; Jahrb. Min. 1875, 199. — (2) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 101; Jahrb. Min. 1875, 95. — (3) Nicht : Kikkertarsursurok, wie der letzte Jahresber. schreibt. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1163. — (5) Jahrb. Min. 1874, 230. — (6) Geognosie, 2. Aufl., II, 511. — (7) Petrographie II, 199.

Grundmasse liegen zahlreiche Quarkörner, kleine Feldspathe, sehr kleine Leisten und Blättchen, zum Theil Hornblende, zum Theil Glimmer. Unter dem Mikroskope zeigt die Grundmasse prismatische Mikrolithe, chloritische Partien, so wie einfach lichtbrechende Masse, letztere zum Theil Opal. Das Gestein ist ein *Kurit* in Roth's Sinne. — 2. Bromont bei Pontgibaud, sog. Hemithrène. In einer sehr zurücktretenden Grundmasse liegt Quarz, Plagioklas und schwarzer Glimmer; Hornblende fehlt fast gänzlich, wenn nicht chloritische Flecken als ein Zersetzungsproduct derselben aufzufassen sind. Das Gestein gehört zu Delesse's *Kersanton*. — 3. *Anorthit-Hornblendegestein*, Zirkel's *Corst* nahestehend, einen Gang im Granit beim Dorfe Poudière am südlichen Ufer des Lac d'Aydat bildend. Das Gestein besteht vorwaltend aus Hornblende, dazwischen Körner von Feldspath, kleine Glimmerblättchen, etwas Eisenkies. a. Bauschanalyse, b. Feldspath, c. Hornblende. — 4. Ganggestein aus Granit vom Orte Berset. Streifige Textur, durch lagenweise Anordnung der bildenden Gesteinselemente hervorgerufen; makroskopisch sind kleine Kryställchen von Granat (nach der Analyse ein Kalkeisengranat mit hohem Mangengehalt) und vereinzelte Glimmerblättchen zu erkennen; unter dem Mikroskope löst sich das Gestein in ein Gemenge von Quarz, Feldspath und Granat auf, dem stellenweise Hornblende, Chlorit und Epidot (?) eingelagert sind. Lasaulx führt für das Gestein den neuen Namen *Granataphanit* ein.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ ¹⁾	H ₂ O ²⁾	Summe	Sp.G.
1.	70.95	19.85	—	—	8.89	0.92	3.23	0.79	0.99	100.12	2.582
2.	58.93	20.35	1.16	—	6.38	4.51	4.32	3.21	1.01	99.87	2.731
3a.	44.72	21.20	7.32	9.98	13.62	2.21	—	—	0.76	99.81	2.896
b.	44.26	34.51	2.31	1.22	15.82	1.52	—	—	0.98	100.62	2.743
c.	44.50	10.36	11.28	17.31	13.44	2.45	—	—	0.36	99.70	3.002
4.	48.72	8.82	18.20	1.21	17.28	2.10	—	—	0.78	99.57 ³⁾	3.002.

1) Direct bestimmt. — 2) Glühverlust nach Abzug der CO₂. — 3) Einschließlich 4.51 MnO.

Aus 1. löst Essigsäure 1.83 Proc., warme Salzsäure 6.63 Proc., kochende Kalilauge 3.82 Proc. (Opal). — Aus einem anderen nicht vollkommen analysirten Gesteine (Hemithrène) entnahm Essigsäure 9.72 Proc., Salzsäure 21.7 Proc.

E. v. Gerichten (1) analysirte drei Varietäten von *Eklogit*.

1. Eppenreuth bei Hof; große deutliche Granaten (∞ O . 2 O 2), grasgrüner Omphacit, strahliger Disthen, Quarz, selten Apatit, Eisenkies, vielleicht

(1) Ann. Chem. Pharm. 171, 183; Separatabdruck aus Sitzungsber. der physikal.-medizin. Societät zu Erlangen 1874; Jahrb. Min. 1874, 484.

auch Magnetkies. — 2. Silberbach bei Conradsreuth; feinstängeliger Omphacit vorwaltend, große Granaten, selten krystallisirt, weniger Diathen und Quarz als Nr. 1. — 3. Falser Höhe bei Markt Schorgast; enthält Diathen, schwarzbraune Adern von Karinthin, Smaragdit, weniger Omphacit, Olivin, Apatitnadeln, Quarzkörner, Eisenkies, Granat in sehr zahlreichen Körnern bis 1 mm Größe, selten Hyacinth, Muscovit, Biotit, Oligoklas, Magnetkies. — 4. Granat aus Nr. 1. — 5. Granat aus Nr. 2. — 6. Granat aus Nr. 3. Der hohe Gehalt an Kieselsäure, der namentlich 4 und 5 auszeichnet, weist entweder auf Quarzeinschlüsse hin (von F. Sandberger auch wirklich mikroskopisch constatirt), oder auf beginnende Zersetzung. — Die folgenden Analysen beziehen sich auf die „Grundmassen“ der untersuchten Eklogite, d. h. auf ein möglichst granatfrei dargestelltes Material. 7. Grundmasse zu 1: wesentlich Omphacit, Quarz, Glimmer, ziemlich viel Diathen, wenig Smaragdit. — 8a. Zu 2. gehörige Grundmasse, gegen 7. weniger Diathen und Quarz enthaltend. — 8b. Grundmasse eines Eklogits vom Sausenhof bei Silberbach, dem Anscheine nach etwas mehr zersetzt, als die Eklogite 1. und 2. — 9. Grundmasse aus Nr. 3.: Karinthin, Smaragdit, sehr wenig Diathen und Quarz. — 10. Diathen aus 1. und 2. — 11. Glimmer, mit wenig und nicht ganz reinem Materiale ausgeführte Analyse.

Zur Berechnung der Gesteinsbestandtheile werden ferner ältere, von Fikenscher (1) herrührende Analysen von *Omphacit* beigezogen, welche wir der Vollständigkeit halber ebenfalls reproduciren.

12. Omphacit aus dem Eklogit von Obernpferdt bei Schwarzenbach. — 13. Zwischen Uristuben und Eppenreuth. — 14. Silberbach. — 15. Weissenstein bei Stambach.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	57.10	11.66	2.84 ¹⁾	3.22	13.80	6.87	0.31	0.81	2.21	0.54	98.86 ²⁾
2.	55.00	13.54	2.74 ¹⁾	3.37	12.09	10.21	0.20	0.50	2.10	0.32	100.07
3.	48.81	16.25	6.00	7.48	9.72	7.52	0.43	0.46	2.64	0.12	99.43
4.	43.37	23.13	—	14.63	13.48	4.78	0.98	—	—	—	100.37
5.	43.16	23.04	—	14.60	13.54	6.05	0.91	—	—	—	101.30
6.	41.45	16.15	11.50	12.40	10.51	8.86	0.91	—	—	—	101.28
7.	60.43	8.49	—	4.10	14.21	10.10	—	1.34	2.50	0.61	101.78
8a.	59.85	9.14	—	3.80	13.28	10.52	—	0.58	2.86	0.47	100.50
b.	58.00	9.45	—	4.56	13.18	10.28	—	0.55	2.41	0.79	99.22
9.	56.06	16.02	—	4.50	10.23	6.52	—	1.09	3.89	0.30	98.61
10.	86.16 ³⁾	61.83	2.01	—	—	—	—	—	—	—	100

¹⁾ Vermuthlich sämtliches Eisen als FeO im Gestein vorhanden. — ²⁾ Im Original steht 98.92. — ³⁾ Aus der Differenz bestimmt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
11.	58.64	25.00	5.11	—	0.61	2.11	—	5.14	1.31	2.08	100
12.	52.57	9.12	—	5.82	17.41	13.75	—	0.28	1.11	0.82	99.88
13.	52.35	9.69	—	4.08	18.05	12.85	—	0.32	1.73	0.62	99.69
14.	52.77	9.19	—	4.81	18.11	13.60	—	—	1.22	0.41	100.11
15.	52.16	8.71	—	11.63	14.16	10.77	—	0.14	0.87	0.50	98.94

Spec. Gew. : 1. = 3.40; 2. = 3.42; 3. = 3.43; 9. = 3.27; 10. = 3.6; 12 = 3.268; 13. = 3.270; 14. = 3.248 15. = 3.301.

Außerdem Spuren von P₂O₅ in 1., 2. und 3., in 3. solche von S und ZrO₂.

Aus diesen Daten berechnet v. Gerichten zunächst das Verhältniß des Granats zu der sogenannten Grundmasse für die beiden ersten Eklogite wie 1 zu 3, für den von Markt Schorgast wie 1 zu 1. Ferner nimmt Er für einen typischen Omphacit führenden Eklogit (Nr. 1 und 2) folgende annähernde mineralische Zusammensetzung an : 25 Proc. Granat, 4.5 Proc. Quarz, Disthen und Glimmer, 70.5 Omphacit, während in der Hornblende führenden Varietät (Nr. 3) der Gehalt an Granat auf 50 Proc. steigt.

E. Kalkowsky (1) liefert mikroskopische Untersuchungen der von C.F. Naumann (2) als grüne Porphyre bezeichneten Gesteine, welche in einer Anzahl flacher Kuppen bei Leipzig auftreten. Als mineralische Bestandtheile ließen sich neben felsitischer Grundmasse Quarz, Orthoklas, Labrador, Augit, Biotit, Titaneisen, Magneteisen und Apatit nachweisen. Kalkowsky benennt die Gesteine : *augithaltige Felsitporphyre*.

E. Reichardt (3) untersuchte den *Porphyr* von Muldenstein zwischen Bitterfeld und Jelsnitz.

1. Festes Gestein, grauweiß, auf Bruchflächen mit Rostflecken; 2. verwittert, leicht zu zerbröckeln; 3. Kaolin.

Ein Schlammungsversuch, zu welchem Nr. 1 mit dem Hammer zerkleinert werden mußte, ergab :

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 586; Jahrb. Min. 1875, 94. — (2) Geognostische Beschreibung des Königreiches Sachsen II, 140 (1845). — (3) Arch. Pharm. [3] 5, 310.

	1.	2.	3.
Grober Sand	88·95	22·56	2·48
Feiner Sand	86·20	87·40	28·52
Feinster Sand	7·90	12·15	18·42
Thon	9·27	12·26	20·51
Feiner Thon	7·46	8·55	17·69
Feinste schwebende Theile	5·22	7·08	12·88.

Die chemische Analyse lieferte folgende Resultate :

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
1.	77·48	17·10	2·88	0·84	0·88	0·10	1·03	0·18	99·89
2.	75·78	21·92	0·98	0·18	0·27	0·10	0·55	0·08	99·81
3.	76·48	21·58	0·97	0·17	0·25	0·07	0·16	0·01	99·69.

In 1. außerdem Spur von P₂O₅.

Wurden die Proben mit concentrirter Salzsäure fünf Minuten lang gekocht, so gingen in Lösung

1. = 1·08 Proc., 2. = 1·46 Proc., 3. = 1·86 Proc.

Die Prüfung auf lösliche Kieselsäure ergab für alle drei Proben ein negatives Resultat.

E. K a l k o w s k y (1) publicirt mikroskopische Untersuchungen sächsischer *Felsite* und *Pechsteine*.

C. W. G ü m b e l (2) bespricht die paläolithischen Eruptivgesteine des Fichtelgebirges. Er unterscheidet : 1) *Epidiorit* mit feinfaseriger Hornblende, wenig Plagioklas, einem chloritischen Gemengtheil, Titaneisen, ohne oder mit nur wenig Augit, vor- oder tiefsilurisch; 2) *Proterobas* mit grüner oder brauner nicht sehr faseriger Hornblende, röthlichbraunem Augit, zweierlei Plagioklas, chloritischem Mineral, mehr Magneteisen als Titaneisen, meist auch Glimmer, vor- bis mittelsilurisch; 3) *Leucophyr*, hellfarbiger als Diabas, mit viel chloritischem Minerale, einem saussuritartigen Plagioklas, hellgrünem Augit, tafelförmigem Titaneisen, ohne Hornblende, obersilurisch; 4) *Diabas*, röthlichbrauner oder weingelber Augit, selten Hornblende, nadelförmiger Plagioklas, chloritisches Mineral, Magnet-

(1) Min. Mitth. 1874, 31; Jahrb. Min. 1874, 646. — (2) Im Ausg. Jahrb. Min. 1874, 435.

und Titaneisen; der Silurdiabas ist meist mittelkörnig, der Devondiabas feinkörnig bis dicht und mehr zur Mandelstein- und Schalsteinbildung geneigt, als der erstere; 5) *Lamprophyr* (Glimmerdiabas) mit braungelbem Augit, wenig Hornblende, viel Plagioklas und braunem oder grünlichem Biotit, stets nur schmale Gänge bildend vom Alter des untern Culms (Bergkalks) oder des tiefern oberen Culms. Der chloritische Gemengtheil dieser Gesteine ist nach G ü m b e l *Epichlorit*, in Salzsäure leichter als Chlorit zersetzbar. Ferner bezeichnet G ü m b e l mit dem Namen *Paläopikrit* ein paläolithisches Parallelgestein zu Tschermak's *Pikrit*; es ist nach Ihm ursprünglich *Olivinfels* mit Enstatit, Diopsid, Augit und Magneteisen, häufig in der Umwandlung zu Serpentin begriffen. *Paläophyr* steht zwischen Diabas und Porphyr, zeigt eine körnige Grundmasse von Oligoklas und Quarz, wozu noch Hornblende, brauner Glimmer und Magneteisen treten, und durchbricht die silurischen Schichten. Der *Keratophyr* besitzt eine dichte, unter dem Mikroskop feinkrystallinische Grundmasse mit Orthoklas- und Plagioklasnadeln, nebst Putzen (aber keine Krystalle) von Quarz, Magneteisen, wenig Glimmer und Hornblende. Das Gestein bildet Lagergänge in silurischem Gestein. Die Grundmasse des *paläolithischen Quarzporphyrs* ist so feinkrystallinisch, daß selbst die Dünnschliffe keine scharf begrenzten Krystalle erkennen lassen, wohl aber im polarisirten Lichte hell erscheinen. In der Grundmasse liegt Orthoklas und Quarz, reich an Poren und Glaseinschlüssen.

F. Sandberger (1) klassificirt die krystallinischen Gesteine Nassau's und erörtert den Bezug, welcher zwischen denen der älteren und der jüngeren Formationen besteht. Den devonischen *Diabasen*, welche in den Feldspathbasalten ohne Olivin unter den tertiären Gesteinen ihre Analogie besitzen, werden als *Paläodolerite* (2) die silurischen Diabase, wie sie

(1) Separatabdruck aus Verh. der physikal.-medicin. Ges. zu Würzburg, 5; Jahrb. Min. 1874, 314; Tageblatt der 46. Versammlung deutscher Naturf. u. Aerzte, 58; Verh. geol. Reichsanst. 1873, 317. — (2) Ueber die Ansichten

sich im Frankenwalde und im Voigtlande, sowie auch beispielsweise im Caplande (1) finden, entgegengesetzt. Erstere enthalten titanhaltiges Magneteisen, selten Titaneisen, während sich für letztere das Verhältniß der Häufigkeit zwischen diesen Bestandtheilen umkehrt. Für die nassauischen Diabase wird der innige genetische Zusammenhang mit den Rotheisensteinlagern, den Kupfererzgängen und den Phosphoritvorkommnissen geschildert. Für das olivinhaltige Diabasgestein von Tringenstein (das aber auch von anderen Punkten Nassau's und Oberfrankens bekannt ist) wird behufs Betonung des Bezuges der Name *Paläopikrit* (2) gebraucht. An dieses Gestein sind, dem Nickelgehalt des Olivins entsprechend, die Nickelerze der Dill- und Lahngegend geknüpft. Auch für die *Diorite* und *Glimmerporphyre* Nassau's finden sich Parallelgesteine in Oberfranken; ebenso für die *sauern Orthoklasporphyre*, die die Kieselsäure nur theilweise als frei ausgeschiedenen Quarz erkennen lassen. Ueber die jüngeren Gesteine Nassau's siehe das Nähere unter „Basalt“.

J. F. E. D a t h e (3) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der *Diabase*. Er unterscheidet *Diabase* und *Quarzdiabase*; beide enthalten Plagioklas (wohl stets Oligoklas), Augit, Titaneisen, Magneteisen, Eisenkies, Apatit, letztere außerdem Quarz und Magnesiaglimmer. Aus Augit und Glimmer bildet sich ein chloritähnliches Mineral [Diabantachronnyn (4), Viridit (5)]. Kalkspath tritt nur secundär auf. Die eruptive Entstehung der Diabase wird durch Mikrofluctuationsstructur bewiesen. — E. C o h e n (6) publicirt die von W. F. Hillebrand ausgeführte Analyse eines *Diabases* vom Südostfusse des Lion's Head, Südafrika.

F. Sandberger's, die Unterschiede zwischen Basalt und Dolerit betreffend, vgl. Jahresber. f. 1870, 1361; f. 1873, 1221. — (1) Vgl. hierzu Cohen's Bemerkungen in Seiner unter Diabas citirten Arbeit. — (2) Vgl. G ü m b e l's eben citirte Arbeit. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 33, 1; Jahrb. Min. 1874, 640. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1307; f. 1871, 1160; f. 1872, 1160. — (5) Vogelsang in Seiner Jahresber. f. 1872, 1151 citirten Arbeit. — (6) Jahrb. Min. 1874, 460; vgl. diesen Jahresber. S. 1295 u. S. 1296.

Das Gestein bildet einen Gang in stark zersetztem Granit und besteht aus weingelben Augitkörnern, Plagioklas, Magneteisen (1), wenig Chlorit und Glimmer und einem grünen Mineral, welches sich vom Chlorit durch leichte Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
52.41	18.04	9.46	8.85	8.86	8.50	1.28	3.24	1.26	100.85.

Aus R. v. Drasche's (2) petrographisch-geologischen Beobachtungen an der Westküste Spitzbergens sind hier nur einige Gesteinsanalysen (3) zu entnehmen.

1. *Diabas*, ein 10 m mächtiges Lager in Triasschichten des Tschermakberges im Eisfjord bildend, säulenförmig abgesondert. Das Gestein ist aus Augit, Plagioklas, einem chloritischen Minerale und Titaneisen zusammengesetzt. Analyse von Teclu. — 2. *Diabas* von den Gänseinseln im Eisfjorde, von G. Lindström analysirt. Die Richtigkeit des hohen Gehalts an TiO₂ wird von Drasche bezweifelt. — 3. *Diabas* vom Norweger Thale am Vorgebirge Saurier-Hook im Eisfjorde, ebenfalls ein mächtiges Lager in Triasschichten bildend.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	X ¹⁾	Summe
1.	50.17	Spur	14.29	17.87	10.72	5.77	—	0.96	0.18	0.90	100.86
2.	49.78	2.97	14.05	14.86	9.44	5.65	0.18	1.70 ²⁾		1.42	100
3.	50.96	Spur	5.28	27.78	10.11	5.89	—	0.04	0.27	0.99	100.77.

1) Glühverlust. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Spec. Gew. 1. = 2.98; 3. = 2.98.

G. Haarmann (4) veröffentlicht mikroskopische Untersuchungen der *Melaphyre*. Als in allen oder doch den meisten Proben enthaltene Bestandtheile wies Er nach: neben glasiger Grundmasse Plagioklas, weniger häufig Orthoklas, Magneteisen, Olivin (entgegen der bisherigen Annahme der „constanteste Gemengtheil der Melaphyre“), Augit (weniger verbreitet als man bisher glaubte), Apatit. Von nur in einzelnen Vorkommnissen auftretenden Mineralien fand der Verfasser Schillerspath, Nephelin, Quarz, niemals dagegen Hornblende. Unter den geschilderten Strukturverhältnissen ist besonders das häufige Auf-

(1) Vgl. hierzu Sandberger's Bemerkungen, diesen Jahresber. S. 1804.

— (2) Min. Mitth. 1874, 181 und 261. — (3) Vgl. unter „Sedimentgesteine“.

— (4) Zeitschr. geol. Ges. 25, 486; Jahrb. Min. 1874, 318.

treten einer sehr deutlichen Mikrofluktuationsstruktur zu betonen, weil sie über die Genesis des Gesteins endgültig entscheidet und den Gedanken an metamorphische Bildung aus sedimentärem Materiale ausschließt. Das Resultat Seiner Untersuchungen faßt Haarmann in den Satz zusammen, „daß die mineralogische Zusammensetzung der Melaphyre eben so verschieden ist, wie die Ansichten der Petrographen über dieselbe.“

K. Vrba (1) beschreibt eine von den Eingeborenen „Weichstein“ genannte Gesteinsart vom Unortokfjorde, Grönland. Die Lagerungsverhältnisse beweisen, daß es sich um einen zersetzten *Dioritporphyr* handelt. Berechnet man in der von O. Völker ausgeführten Analyse (A) Eisenoxyd als Magnet-eisen (= 8 Proc.), die Alkalien und Kalkerde als Oligoklas (= 30 Proc.), so bleibt ein Rest (B), welcher sich als wasserarmer Serpentin bezeichnen läßt. Daß übrigens sehr verschiedenartige Substanzen von den Grönländern mit dem Namen „Weichstein“ belegt werden, zeigt der Umstand, daß auch das von J. V. Janovsky (2) analysirte chloritartige Mineral als „Weichstein“ cursirte.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
A (gef.)	40.91	11.41	5.87	6.04	25.92	2.85	2.62	0.87	4.21	99.20
B (ber.)	40.97	3.86	—	5.93	42.86	—	—	—	6.88	100.

Spec. Gew. 2.825.

Jüngere Eruptivgesteine.

F. Sandberger (3) registrirt in Seiner schon citirten Arbeit (4) auch die tertiären Eruptivgesteine Nassau's. Am verbreitetsten sind *Feldspath-* und *Nephelinbasalte*, sowie Misch-

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 69, 120; Jahrb. Min. 1875, 95. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1180. — (3) Separatabdruck aus Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 5; Jahrb. Min. 1874, 314. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1303.

linge von diesen beiden, daneben *Dolerit* (während *Buchonit* (1) und *Nephelinit* fehlen), von Trachyten *Sanidin*-, *Sanidinoligoklasttrachyte*, *Andesite* (zu welchen ein Gestein (2) vorläufig als *Noseanandesit* gestellt wird) und *Phonolithe*.

G. A. Bertels (3) unterzog sich einer näheren Untersuchung des von Sandberger vorläufig als *Noseanandesit* bezeichneten Gesteins und führt für dasselbe den Namen *Isenit* nach dem nassauischen Flüschen Eis (mittelalterlich : Isena) ein. Das Gestein kommt an mehreren Orten Nassau's, so namentlich am Sengelberg bei dem Dorfe Salz auf dem Westerwalde vor und enthält an makroskopischen Bestandtheilen Labrador, Hornblende, ein Umwandlungsproduct derselben, welches mit dem neuen Namen *Phäactinit* (4) belegt wird, Magneteisen, Titaneisen, Fayalit, Apatit, Stilbit, vielleicht auch Epistilbit (in den Hohlräumen), Wad und Brauneisenstein (auf den Klüften), endlich sehr selten rothen Glimmer. Die mikroskopische Untersuchung zeigt eine plagioklastische Grundmasse, welche aus einem mehr Säure, als Labrador, enthaltenden Feldspathe gebildet sein muß, viel Nosean, wenig Nephelin und Augit neben den schon registrirten Mineralien. Das spec. Gew. einer grobkörnigen Varietät wurde zu 2·8, dasjenige des analysirten mittelkörnigen Gesteins zu 2·78 bei 19° und das einer dichten Abart ($\text{SiO}_2 = 46\cdot56$ Proc.) zu 2·98 bestimmt.

A löslich. — B unlöslich. — C Gesamtanalyse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	H_2O	TiO_2	P_2O_5
A	8·20	2·41	10·74	2·88	0·50	1·15	3·64	2·86	1·78	—	1·55
B	39·82	14·51	0·89	1·87	1·94	0·80	4·94	0·93	—	0·15	—
C	48·02	16·92	11·68	4·70	2·44	1·45	8·58	3·29	1·78	0·15	1·55.

Außerdem in A und C : $\text{SO}_2 = 0\cdot56$, $\text{Cl} = 0\cdot53$. K_2O konnte selbst spectralanalytisch nicht nachgewiesen werden.

Summen A = 86·25, B = 68·85, C = 101·60.

An isolirten Bestandtheilen wurden der Feldspath (Labrador) und der Phäactinit analysirt. Die Resultate sind gehörigen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1228. — (2) Vgl. die folgende Arbeit von Bertels. — (3) Separatabdruck aus Verh. der Würzburger physik.-medicin. Ges. [2] 9; Jahrb. Min. 1874, 873. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1267.

Ortes (1) mitgetheilt worden. Aus diesen beiden Analysen, zusammengehalten mit den Werthen der Bauschanalysen, berechnet Bertels die mineralische Zusammensetzung des Gesteins zu : 53.34 Proc. plagioklastische Grundmasse, 7.60 Hornblende, 7.44 Labrador, 7.27 Nosean, 6.53 Magneteisen, 5.46 Stilbit, 4.00 Eisenglanz, 3.53 Phäactinit, 3.47 Apatit, 3.00 Fayalit, 2.05 Nephelin, 0.325 Titaneisen, wobei für den neben Labrador auftretenden Feldspath eine zwischen Andesin und Oligoklas stehende Zusammensetzung angenommen wurde.

C. Doelter (2) erweitert Seine Notizen über die trachytischen Gesteine des Tokay-Eperieser Gebirges (3). Wir entnehmen Seiner Publication die folgenden Gesteins- und Feldspathanalysen :

1. Dichter *Augit-Andesit* von Klausenthal. In einer vorherrschenden schwarzen Grundmasse, die sich unter dem Mikroskope in Feldspathleisten und eine apolare Glassubstanz auflöst, liegen Plagioklas, seltener Sanidin und Augit. — 2. Porphyrtiger *Augit-Andesit* von Tuhrina; analysirt von P. Schridde. Die grösseren Ausscheidungen sind glasiger Feldspath, seltener Augitnadeln, noch weniger Hornblende. Der Feldspath ist vorwaltend Plagioklas, weniger Sanidin. Die Grundmasse ist im Gegensatz zu Nr. 1 ganz krystallinisch und enthält viel Magneteisen. — 3a. *Augit-Andesit* vom Köhegy bei Bogdany-Garbocz, südöstlich von Kaschau. In einer dichten, harten, schwarzbraunen Grundmasse, welche, wie das Mikroskop zeigt, fast ganz krystallinisch ist und vorwaltend aus Feldspath und Augit, zurücktretend aus theilweise entglaster Glassubstanz besteht, liegen Plagioklasse, weniger Orthoklasse. Einmal wurde Quarz beobachtet mit Einbuchtungen der Glassubstanz, aber ohne Einschlüsse derselben. — 3b. Feldspath aus 3a. — 4. Feldspath aus dem Gestein des Tokayerberges, welches von Doelter als quarzführender *Augit-Andesit* bezeichnet wird, während es J. Roth(4) zum Hornblende-Andesit gestellt hatte. — 5. *Augit-Andesit-Lava* vom Polhegy bei Szkaros. Das Gestein bildet einen Strom mitten in dichtem *Augit-Andesit* und besteht aus einer feinkörnigen Grundmasse mit zahlreichen Hohlräumen und grösseren Feldspath- und Augitkörnern als Einschlüssen. Das Mikroskop zeigt kleine Feldspathleisten, viel Magneteisen und Augit in einer Glasmasse eingeschlossen, welche reich an Mikrolithen ist. In den Gesteinsporen tritt Tridymit auf. — 6. *Feldspath* aus dem *Hornblende-Augit-Andesit* vom Várhegy

(1) Dieser Jahresber. S. 1253 und 1267. — (2) Min. Mitth. 1874, 199; Jahrb. Min. 1875, 95. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1218. — (4) Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteine, 1869, CXX.

bei Ujhely. Spec. Gew. = 2·709. Größere Feldspathe (3 bis 6 mm groß) und kleine Hornblendenadeln liegen in einer homogenen schwarzen Grundmasse, die unter dem Mikroskop theilweise entgaste Glassubstanz neben Plagioklas, wenig Orthoklas, Augit, Hornblende, Magneteisen und Apatit zeigt. — 7. *Rhyolith* von Telkibánya, analysirt von Wolfram. Ein Uebergangsgestein zwischen Perlit und Bimsstein, fast ganz aus Glasmasse mit schwarzen Körnern und langgestreckten Mikrolithen bestehend. — 8. *Rhyolith* von Hollohasa. Eine hornsteinartige Grundmasse enthält viele, meist leere Hohlräume. Das Mikroskop zeigt einige Sanidine, Plagioklase, kleine Augite und Hornblenden in einer sehr vorwaltenden Glassubstanz. — 9. *Rhyolith* von Tallya, analysirt von M. Pitman. In einer hornsteinartigen Grundmasse liegen einige Quarzkörner, seltener Sanidinkrystalle, noch seltener Glimmerblättchen. — 10. *Quarzführender Sanidintrachyt* von Nagy-Kövesd. In einer rothbraunen Grundmasse, welche stark zersetzt und reich an Eisenoxyd ist, liegen viele Quarzkörner und Feldspathe, in denen Glimmerblättchen und Hornblende eingeschlossen sind.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe
1.	57·79	17·57	7·05	0·52	7·55	1·45	1·80	5·01	1·22	99·46
2.	58·76	17·34	7·77	—	7·46	2·67	0·93	2·36	2·10	99·39
3a.	59·70	16·16	7·97	0·88	8·01	1·16	1·56	3·12	1·09	99·60
b.	53·81	30·19	—	—	12·01	—	3·99 ²⁾		—	100
4.	56·63	26·01	Spur	—	8·51	—	8·85 ²⁾		—	100
5.	57·80	18·07	8·98	—	4·69	1·12	2·61	4·60	1·18	99·05
6.	54·94	29·38	Spur	—	10·45	—	1·95	4·31	—	101·03
7.	74·16	15·59	2·77	—	1·57	0·06	1·08	3·80	2·69	101·72
8.	71·21	12·76	5·32	—	4·63	0·34	1·24	2·17	3·11	100·78
9.	76·69	18·51	1·70	—	1·12	0·07	3·04	4·70	0·28	101·06
10.	66·46	12·50	10·11	0·78	1·26	0·80	1·68	1·99	5·05	100·13.

¹⁾ Glühverlust. — ²⁾ Aus der Differenz bestimmt.

K. John (1) liefert die Analysen eines *Hornblendeandesits* von Tusnad am Büdös bei Kronstadt, Siebenbürgen, sowie einiger Gemengtheile desselben.

1. Bauschanalyse. — 2. Feldspath, nach Abzug von 4·78 Proc. Orthoklas der Formel Ab₂An entsprechend — 3. Glimmer. In demselben Spuren von MnO und P₂O₅. Spec. Gew. = 2·967.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe
1.	60·64	21·08	3·98	—	5·42	0·94	1·72	4·26	2·81	100·85
2.	59·79	25·33	Spur	—	8·34	0·75	0·79	5·09	0·84	100·93
3.	40·77	15·59	26·55	0·78	0·86	5·89	5·07	1·40	2·32	99·23.

¹⁾ Glühverlust.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 242.

Derselbe (1) analysirte ferner einen *Augit-Hornblende-andesit* von Toplitia bei György-St. Miklos, Siebenbürgen. Das Gestein enthält in einer dichten Grundmasse kleine Feldspathe, theils Plagioklas, theils Sanidin. Das Mikroskop zeigt viel Augit, etwas weniger Hornblende, Magneteisen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe	Spec. Gew.
61.09	20.81	5.10	6.09	0.81	2.01	8.87	0.97	100.25	2.6545.

¹⁾ Glühverlust.

Aus C. Doelter's (2) Arbeit über die *Trachyte* des siebenbürgischen Erzgebirges reproduciren wir hier noch die Analyse eines dichten *Hornblendeandesits* von der Piatra Mori, nachdem eine Reihe von Feldspathanalysen bereits früher berücksichtigt wurden (3). Das Gestein zeigt eine vorwaltende pechschwarze Grundmasse, in der glänzende Feldspathleisten und Hornblendenadeln eingebettet liegen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe
58.02	22.30	4.91	1.22	7.81	2.01	1.86	2.78	1.01	100.92.

¹⁾ Glühverlust.

Artopé (4) analysirte unter dem Namen „*augithaltige Trachyte*“ vier Gesteine aus den Anden, Humboldt'sche Originale.

1. Tunguragua; schwarz; in sehr fein krystallinischer Grundmasse liegen Plagioklase, Augite und Magneteisen. — 2. Tunguragua; roth; in poröser Grundmasse liegen zahlreiche Plagioklase und kurzstälige Augite; Magneteisen fehlt und hat vermuthlich durch Umwandlung in Eisenoxyd die rothe Färbung veranlaßt. — 3. Pichincha, in einer Meereshöhe von 4860 m; in grünlich-schwarzer, feinkrystallinischer Grundmasse liegen neben kleinen Augiten und Magneteisen Plagioklase mit Hohlräumen und Flüssigkeitseinschlüssen. — 4. Cachofruto bei Marmato; in grauer, sehr harter Grundmasse liegen tafelförmige Plagioklase, wenig Augit und Magneteisen.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 120; Jahrb. Min. 1874, 649. —

(2) Min. Mitth. 1874, 18; Jahrb. Min. 1874, 645. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1252. — (4) Aus einer Dissertation in Jahrb. Min. 1874, 93.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
66.060	15.648	8.900	0.714	4.554	2.568	2.356	3.998	0.298	100.091
68.353 ¹⁾	16.742	6.714	0.542	6.807	4.889	1.184	4.686	0.310	100.177
62.347	17.324	4.506	0.036	5.426	3.603	3.126	4.286	0.129	100.783
62.996	18.396	3.957	0.098	5.358	3.713	2.357	4.221	0.365	101.461.

¹⁾ Für 55.353, wie das uns allein zugängliche Excerpt anführt, substituirt, da einerseits Differenz zwischen Summe und Posten besteht, andererseits der Gehalt an SiO₂ auffallend gering sein würde. Spec. Gew. 1. = 2.5483; 2. = 2.7462; 3. = 2.6241; 4. = 2.7060.

H. Möhl (1) beschreibt das Gestein des Scheidsbergs bei Remagen a. R., einen *Plagioklasanamesit*, der mikroskopisch Plagioklas, Sanidin (?), Augit, Magneteseisen, Olivin und ein Glas als Bestandtheile zeigt. Die Analyse ergab :

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	X ¹⁾	Summe	Sp. G.
43.60	0.82	11.76	7.84	15.38	0.23	10.22	3.88	1.36	3.42	1.00	99.06	2.842.

¹⁾ Glühverlust.

Nach H. Möhl's (2) mikroskopischen Untersuchungen sind die Basalte der Rauhen Alb, sämmtlich *Nephelinbasalte*. — Derselbe (3) analysirte den *Basalt* des Hopfenbergs bei Schwarzenfels an der kurhessisch-bayerischen Grenze.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe	Sp. G.
51.42	0.64	16.52	6.64	4.42	6.48	4.62	3.46	4.72	1.82	100.74	2.722.

Bei dieser Gelegenheit berichtet Er Seine Analysen des Glases von der Sababurg (4) dahin, daß die für Fe₂O₃ und FeO angegebenen Zahlen zu *vertauschen* sind. — Nach einer von A. Hilger (5) publicirten, von E. v. Gerichten ausgeführten Analyse enthält der Basalt von Weilburg, Nassau :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
41.88	18.81	8.52	6.10	11.76	8.40	1.01	3.84	1.68	99.40.

Einige weitere Analysen *basaltischer* Gesteine aus Grönland vergleiche unter „Meteoriten“.

(1) Im *Ausz. Jahrb. Min.* 1874, 202. — (2) *Württemb. Jahreshefte* 30, 238; *Jahrb. Min.* 1874, 745. — (3) *Jahrb. Min.* 1874, 906. — (4) Vgl. *Jahresber. f.* 1871, 1210, Analysen B und C. — (5) *Arch. Pharm.* [3] 4, 494; *Jahrb. Min.* 1874, 740.

Laven.

F. Fouqué (1) untersuchte einen *Bimsstein* von Pompeji. Derselbe ist weiß, sehr porös, tritt in Fragmenten von Haselnußgröße auf und bildet nach Dufrénoy ein constantes Niveau etwa in der Mitte der Pompeji überdeckenden Schichten. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß der Bimsstein überreich an Leucitkryställchen ist, die neben vereinzelt Hornblende-, Augit-, Olivin- (?), Magnetese-, Feldspath- und Glimmerkrystallen in einer amorphen Glasmasse liegen. Die Trapezoöder (2) des Leucits sind meist 0.02 mm groß, selten bis 0.12 mm und setzen bisweilen die ganze Masse fast allein zusammen, so daß Fouqué sie auf 2000 Stück pro qmm schätzt. Die Analyse eines möglichst reinen Materials ergab :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe	Spec. Gew.
56.14	24.88	2.91	8.73	6.48	99.04	2.41.

Aus dem Umstand, daß hier ein kalk- und natronreicher Leucit vorliegt, während die Leucite des Somma kalireicher sind, zieht Fouqué den Schluss, daß die gewöhnliche Ansicht, das Pompeji bedeckende Material sei Nichts als mechanisch zertrümmertes Sommagestein, falsch sei. — Die Glassubstanz ist durchsichtig und leicht gelblich gefärbt, reich an Gasblasen, theils rund, theils im Sinne der Faserung des Bimssteines gestreckt. Die übrigen Bestandtheile ließen sich nicht auf rein mechanischem Wege gewinnen, wohl aber blieb nach Aufschließung mit Fluorwasserstoff, der den Leucit und die Glassubstanz auflöste, ein sortirbares Pulver zurück. 200 g Bimsstein ergaben so behandelt 1.100 g Augit, 0.340 g Hornblende, 0.120 g Feldspath, 0.070 g Magnetese, 0.012 g Magnesiaglimmer, 0.025 g Olivin. Der Augit ist bouteillengrün, durchscheinend, sehr rein; die Hornblende schwarz, in dünnen Partien dunkelbraun, wie der Augit deutlich krystallisirt. Der Feldspath läßt keine Streifung erkennen, enthält aber Glaseinschlüsse ohne Gasbläschen. Die Magnetesekrystalle sind von

(1) Compt. rend. 79, 869. — (2) Richtiger : trapezoöderähnliche Gestalten.

Säuren nur schwer zersetzlich, deshalb wohl titanhaltig. Der Glimmer bildet hexagonale Blättchen. Der hellgelbe Olivin ist die einzige nicht krystallisirte Species, die zudem nicht sicher bestimmt werden konnte. Er tritt in zugerundeten Körnern mit rauher Oberfläche auf.

A. Baltzer (1) bespricht eine schneeweiße *Asche*, welche der Hauptkrater der Insel Vulcano am 7. September 1873 während dreier Stunden ausgeworfen hatte. Der wässerige Auszug (1·37 Proc.) enthält H_2SO_4 , HCl , MgO , Fe , K_2O , Na_2O und wenig organische Substanz. Geglüht verliert die Asche 5·24 Proc., meist Schwefel. Die geglühte besteht wesentlich aus Kieselsäure (94·5 Proc.) vom spec. Gewicht = 2·208. Aus diesem Verhalten und dem Umstande, daß durch Na_2CO_3 nur 6·23 Proc. löslich sind, schließt Baltzer, daß die Asche wesentlich aus *Tridymit* mit nur wenig Opal gemengt bestehe. Unter dem Mikroskope ist die Substanz krystallinisch und theilweise doppelbrechend. — Eine andere graue Asche, welche von demselben Krater am 14. und 15. September ausgeworfen wurde, stimmt ihrem Kieselsäuregehalte nach (73·08 Proc.) vollkommen mit den gleichzeitig gelieferten Bomben überein und dürfte aus diesen durch einfache mechanische Zertrümmerung entstanden sein. Eine Analyse der trachytischen Bomben, deren Hohlräume bis 3 mm lange Quarze mit ein- und aufgewachsenen Hornblendenadeln neben Magneteisen und Eisenkies enthielten, ergab :

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	X ¹⁾	Y ²⁾
73·79	13·81	3·78	1·43	0·05	6·32	0·72.

1) Alkalien. — 2) Glühverlust.

A. Pavesi und E. Rotondi (2) geben eine Analyse der bei der letzten Vesuverruption in Neapel niedergefallenen *Asche* :

SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}^1)$	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
49·500	41·645	1·295	3·455	0·970	1·750	1·150	99·765.

1) Es fehlt die Angabe, ob Fe_2O_3 oder FeO .

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1740. — (2) Gazz. chim. ital. 1874, 198.

Sedimentgesteine.

J. Heidenhain (1) untersuchte die Zechsteingypse des Kyffhäuser namentlich auf ihren Gehalt an Anhydrit. Dieselben treten in zwei Niveaus auf, durch eine Zwischenlage Stinkschiefer getrennt.

1. Oberer Gyps, 12 m über dem Stinkschiefer. — 2. Unterer Gyps, unmittelbar von der Grenze gegen den Stinkschiefer. — 3. Derselbe 9 m tiefer.

	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₂	CO ₂	SiO ₂	H ₂ O	X ¹⁾	Summe
1.	83.25	0.25	0.08		Spur	48.00	—	0.07	18.08	0.04	99.77
2.	87.83	2.42	0.78		0.08	33.06	14.20	4.42	7.11	0.23	100.13
3.	35.78	Spur	0.26		Spur	45.43	3.20	1.58	13.51	0.07	99.83.

¹⁾ Bitumen.

Außerdem in allen Spuren von Cl, in 2. deutliche, in 3. kaum merkliche Spuren von H₂S.

Hieraus berechnet Heidenhain für die Proben folgenden Gehalt an Gyps und Anhydrit :

	1.	2.	3.
Gyps	86.42	35.25	64.57
Anhydrit	12.42	28.06	16.47.

R. v. Drasche publicirt in Seiner oben (2) citirten Arbeit eine von G. Lindström ausgeführte Analyse eines der Triasformation angehörigen bituminösen *Koprolithenkalkes*. Das Gestein, welches eine Gesellschaft zur Düngerdarstellung auszubenten versuchte, enthielt neben Spuren von MgO, Cl und SO₂ :

CaO	FeO	P ₂ O ₅	F	X ¹⁾	Y ²⁾	Summe
42.67	0.58	23.49	0.86	16.01	16.30	99.91.

¹⁾ Unlöslicher Rückstand. — ²⁾ Wasser, Kohlensäure und Bitumen.

J. Rumpf (3) giebt als neuen Fundort Seines *Pinolits* (4) Goldeck, nördlich von Lend, Unter-Pinzgau, an. Er ist geneigt, die Bildung der betreffenden Gesteine, beziehungsweise ihrer Magnesite, auf die Mitwirkung organischer Wesen nach Art der

(1) Zeitschr. geol. Ges. 26, 275. — (2) Vgl. diesen Jahresber. 8. 1306. — (3) Min. Mitth. 1874, 281. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1193.

Entstehung der Crinoidenkalke zurückzuführen, und beweist das silurische Alter der Pinolite aus dem Senk durch Petrefactenfunde in unterteufenden Gesteinen.

Emanationen

Ueber die Bildung der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffs bei vulkanischen Processen, siehe unter Wasseruntersuchungen.

J. Domeyko (1) publicirt eine kurze Notiz über die Solfataren der Vulkane von Chile.

H. Gorceix (2) analysirte gasförmige, flüssige und feste Producte der auf der Insel *Nisyros* (Nisari an der Küste von Anatolien) 1873 eingetretenen Eruptionen.

1. bis 6. An Ort und Stelle ausgeführten Analysen: 1. Eine Fumarole aus der Mitte des Juni 1873 gebildeten Kraters; 2. Fumarole, reich an Schwefelabsätzen von der Seitenwand; 3. bis 6. Fumarolen von den Seitenwänden des primitiven Kraters; 7. Untermeerische Exhalation, wenig von der Küste der benachbarten Insel Hyali entfernt. — 8. Fumarole am secundären Krater auf dem Punkte, wo sich Juni 1873 der Eruptionskanal öffnete, gesammelt im März 1873; 9. an derselben Stelle November 1873 gesammelt; 8. und 9. Mittel aus zwei Analysen. — 10. Vom Vulkan eruptirtes Wasser, g im l, Temperatur 20°. — 11. Weiße *Efflorescenzen* aus dem Krater.

	H ₂ S	CO ₂	O	N	H	CH ₄	Summe	Temperatur
1.	48.8	40.9 ¹⁾	1.1	3.2	—	—	100.00	100°
2.	44.5	49.2	1.0	5.2	—	—	99.9	100°
3.	4.6	1.8	13.8	63.5	—	—	99.9 ²⁾	96°
4.	1.5	14.7	15.6	67.8	—	—	99.6	92°
5.	0.0	7.0	18.1	74.8	—	—	99.9	70°
6.	0.0	5.5	18.2	79.2	—	—	99.9 ³⁾	55°
7.	—	1.2	19.5	79.2	—	—	99.9	—
8.	97.5		—	1.5	Spur	1.0	100.0	—
9.	57.1	38.4	—	2.4	1.5	0.4	99.8	—

1) Soll vermuthlich 46.9 heißen. — 2) Die Summirung der Posten ergibt 88.7, die Differenz entfällt vermuthlich auf CO₂. — 3) Die Summirung ergibt 100.9.

(1) Compt. rend. 78, 328. — (2) Compt. rend. 78, 444 u. 1809; Ann. chim. phys. [5] 2, 333; vgl. diesen Jahresber. S. 1251.

	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	Fe ₂ Cl ₆	Na ₂ SO ₄	Al ₂ O ₃	J
10.	114.4	46.3	10.80	3.28	11.0	1.88	Spar	Spar.

	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	Al ₂ S ₃ O ₁₃	NaCl	H ₂ O ¹⁾	Summe
11.	66.9	8.9	2.6	10.7	10.5	99.6.

¹⁾ Einschließlich organische Substanz.

Andrews (1) fand in einem Gase, welches sich in einem Brunnenschachte zu *Belfast* auf der Grenzfläche zwischen durchsunkenen Sumpflagen und unterteufendem Sande entwickelte :

CH ₄	CO ₂	O	N	Spec. Gew. (Luft = 1)
83.75	2.44	1.06	12.75	0.661.

Wasseruntersuchungen.

G. Karsten (2) stellt die bisherigen Resultate der wissenschaftlichen Untersuchung der *Ostsee* und *Nordsee* zusammen. Soweit sich dieselben auf den Salzgehalt, den einzigen an diesem Orte zu berücksichtigenden Untersuchungsgegenstand, beziehen, sind sie in nachfolgender Tabelle enthalten. Die Zahlen wurden durch spezifische Gewichtsbestimmungen mittelst des Aräometers erhalten, unter Annahme einer Vermehrung von 0.0131 Proc. des Salzgehaltes bei einer Steigerung des spec. Gew. um 0.0001 bei 14° R.

A Beobachtungsstation; B bis E Beobachtungen an der Oberfläche; F bis K Beobachtungen in den unter F in Faden (1.9 m) angegebenen Tiefen; B und C, G und H Maximal-, D und E, J und K Minimalwerthe des spec. Gewichts bei 14° R. (B, D, G und J), sowie des Salzgehaltes in Proc. (C, E, H und K).

(1) Chem. News **30**, 138; Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 50. —

(2) Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 506.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
I. Ostsee :									
Helsingör . .	1·0190	2·51	1·0062	0·81	16	1·0259	3·89	1·0086	1·16
Korsör . . .	1·0208	2·73	1·0088	1·19	20	1·0250	3·27	1·0154	2·02
Friedericia . .	1·0203	2·66	1·0092	1·22	9	1·0220	2·88	1·0104	1·36
Svendborgsund	1·0184	2·45	1·0085	1·15	7	1·0187	2·49	1·0095	1·26
Sonderburg . .	1·0211	2·76	1·0092	1·22	10	1·0243	3·20	1·0095	1·26
Eckernförde . .	1·0174	2·30	1·0079	1·05	10	1·0204	2·67	1·0121	1·59
Friedrichsort . .	1·0201	2·63	1·0043	0·58	8	1·0219	2·87	1·0078	1·04
Kieler Hafen . .	1·0177	2·84	1·0000 ¹⁾	0·00	16	1·0196	2·58	1·0122	1·60
Fehmarnsund . .	1·0135	1·77	1·0072	0·96	6	1·0147	1·95	1·0090	1·20
Travemünde ²⁾ . .	1·0161	2·11	1·0093	1·24	5	1·0163	2·14	1·0093	1·24
Pöl ²⁾	1·0160	2·10	1·0097	1·29	4	1·0169	2·22	1·0108	1·42
Warnemünde ²⁾ . .	1·0098	1·28	1·0063	0·83	5	1·0128	1·68	1·0072	0·96
Darßer Ort . . .	1·0133	1·74	1·0066	0·86	5	1·0152	1·99	1·0069	0·91
Lohme, Rügen . .	1·0094	1·25	1·0032	0·42	10	1·0095	1·26	1·0050	0·66
Neufahrwasser . .	1·0081	1·10	1·0019	0·25	3	1·0086	1·16	1·0035	0·46
Hela	1·0066	0·86	1·0014	0·19	—	—	—	—	—
II. Nordsee :									
Ellenbogen, Sylt	1·0255	3·34	1·0208	2·73	7	1·0258	3·38	1·0215	2·82
Wilhelmshafen	1·0266	3·48	1·0220	2·88	8	1·0268	3·51	1·0222	2·91
Borkum	1·0276	3·63	1·0210	2·75	13	1·0277	3·65	1·0219	2·87
Helgoland ²⁾ . .	1·0287	3·80	1·0244	3·22	4·5	1·0288	3·81	1·0249	3·28

¹⁾ Wegen Eisbedeckung. — ²⁾ Die Beobachtungen umfassen noch kein volles Jahr. —

²⁾ Die Werthe sind wegen eines Instrumentenfehlers wahrscheinlich etwas zu groß.

F. Seelheim (1) untersuchte die Gewässer der vier *holländischen Meeresarme* : Wester Schelde, Ooster Schelde, Krammer und Haringvliet auf ihren Salzgehalt und die allmähliche Abnahme desselben bei wachsender Entfernung vom Meere. Er benutzt die Daten der Analysen zur Berechnung der Betheiligung des Meeres- und des Flußwassers an der procentlichen Zusammensetzung der an den verschiedenen Orten aufgefangenen Wasserproben.

A. *Wester Schelde* : 1. Vlissingen. — 2. Braakman. — 3. Neuzen. — 4. Hansweert. — 5. de Paal. — 6. Bath. — 7. Kieldrechtsche gat. — 8. den Doel.

B. *Ooster Schelde* : 1. Veere. — 2. Kortgeene. — 3. Zieriksee. — 4. Wemeldinger Canal. — 5. Stavenisse. — 6. Austerbank von Yerseke. — 7. Tholen. — 8. Bergen op Zoom. — 9. St. Philipsland (Mosselbreek). — 10. Bruinisse (Mosselbreek).

(1) Arch. néerland. 9, 488.

C. *Krammer* und *Haringvliet* : 1. Herklingen. — 2. Oude Tonge. — 3. Ooltgensplaat. — 4. Hellevoetsluis. — 5. Middelbarnis. — 6. Stad aan't Haringvliet.

Ein den Zahlen beigesetztes „f“ bedeutet „bei Fluth geschöpft“, ein „e“ „zur Zeit der Ebbe.“ Die Zahlen selbst sind Procente.

	X ¹⁾	SO ₂	CaO	MgO	Cl	Sp. G.	Meer- Wasser.	Fluß-
A. 1. f.	8.3704	0.2098	0.0605	0.2031	1.7161	1.0248	100.00	0.00
e.	8.2133	0.1948	0.0587	0.1885	1.6340	1.0245	94.64	5.36
2. f.	8.0629	0.1858	0.0549	0.1821	1.5270	1.0232	89.75	10.25
e.	8.0774	0.1876	0.0525	0.1814	1.5351	1.0233	89.24	10.76
3. e.	2.9066	0.1754	0.0539	0.1711	1.4530	1.0225	85.56	14.44
4. f.	2.6088	0.1619	0.0473	0.1604	1.3387	1.0204	77.94	22.06
e.	2.5154	0.1544	0.0473	0.1489	1.2645	1.0198	74.62	25.38
5. f.	2.2888	0.1433	0.0463	0.1376	1.1740	1.0180	69.71	30.29
e.	2.1980	0.1344	0.0394	0.1331	1.1244	1.0178	65.08	34.92
6. f.	2.2179	0.1415	0.0483	0.1327	1.1411	1.0176	68.95	31.05
e.	2.0073	0.1232	0.0385	0.1208	1.0071	1.0158	60.01	39.99
7. f.	2.3880	0.1455	0.0442	0.1422	1.1902	1.0185	70.51	29.49
e.	2.2340	0.1332	0.0395	0.1353	1.0920	1.0168	65.03	34.97
8. f.	1.9060	0.1179	0.0365	0.1110	0.9789	1.0148	56.95	43.05
e.	0.5327	0.0338	0.0159	0.0362	0.2639	1.0047	18.29	81.71
B. 1. f.	8.3931	0.2058	0.0605	0.2025	1.7415	1.0249	100.00	0.00
e.	8.3931	0.2059	0.0663	0.2046	1.7435	1.0250	100.00	0.00
2. f.	8.3840	0.2078	0.0653	0.2077	1.7434	1.0251	100.00	0.00
e.	8.3901	0.2091	0.0605	0.2077	1.7437	1.0249	100.00	0.00
3. f.	8.3830	0.2072	0.0585	0.2074	1.7437	1.0249	100.00	0.00
e.	8.3826	0.2086	0.0608	0.2061	1.7229	1.0249	100.00	0.00
4. f.	8.3939	0.2096	0.0650	0.2061	1.7231	1.0250	100.00	0.00
e.	8.2957	0.2070	0.0567	0.2005	1.7025	1.0246	98.09	1.91
5. f.	8.3841	0.2073	0.0544	0.2050	1.7228	1.0248	100.00	0.00
e.	8.2456	0.1965	0.0604	0.1945	1.6640	1.0237	95.17	4.83
6. f.	8.3872	0.2026	0.0557	0.2039	1.7123	1.0245	98.48	1.52
e.	8.2968	0.1976	0.0547	0.2033	1.7032	1.0242	97.25	2.75
7. f.	8.3177	0.2036	0.0644	0.2022	1.7231	1.0244	98.40	1.60
e.	8.2998	0.2026	0.0594	0.2005	1.7126	1.0243	97.79	2.21
8. f.	8.3100	0.2025	0.0568	0.1990	1.6853	1.0238	97.28	2.72
e.	8.2115	0.1928	0.0540	0.1931	1.5973	1.0229	93.40	6.60
9. f.	8.0143	0.1820	0.0530	0.1784	1.4916	1.0218	87.33	12.67
e.	8.1576	0.2012	0.0544	0.1947	1.6425	1.0237	94.86	5.14

¹⁾ Gesammtrückstand, bei 150° getrocknet.

	X ¹⁾	SO ₂	CaO	MgO	Cl	Sp. G.	Meer- Wasser	Fluss- Wasser
10. f.	2.9876	0.1809	0.0590	0.1809	1.5230	1.0219	87.76	12.24
e.	2.9792	0.1856	0.0539	0.1840	1.5448	1.0221	88.60	11.40
C. 1. f.	2.9170	0.1799	0.0528	0.1833	1.5098	1.0216	87.26	12.74
e.	2.8149	0.1811	0.0532	0.1737	1.4641	1.0210	84.41	15.59
2. f.	1.5408	0.1018	0.0418	0.0951	0.8033	1.0112	46.26	58.74
e.	1.2511	0.0784	0.0300	0.0827	0.6560	1.0094	37.67	62.33
3. f.	1.8070	0.1066	0.0354	0.1188	0.9359	1.0133	54.07	45.93
e.	1.4342	0.0901	0.0280	0.0933	0.7258	1.0102	42.42	57.58
4. f.	1.2747	0.0888	0.0310	0.0859	0.6762	1.0096	38.61	61.39
e.	1.0523	0.0694	0.0203	0.0793	0.5491	1.0074	31.61	68.39
5. f.	1.2063	0.0805	0.0252	0.0826	0.6228	1.0089	36.04	63.96
e.	1.1571	0.0765	0.0270	0.0818	0.6016	1.0086	34.69	65.31
6. f.	1.0085	0.0648	0.0202	0.0705	0.5177	1.0074	30.09	69.91
e.	1.0026	0.0688	0.0202	0.0681	0.5175	1.0074	29.91	70.09.

¹⁾ Gesamtrückstand, bei 150° getrocknet.

J. Y. Buchanan (1) benützte die Reise des „Challenger“ in die Südpolargegenden zur Untersuchung des *Salzgehaltes im Meereise*. Ein Stück Packeis von 625 cbcm wurde einer langsamen Schmelzung unterworfen und das sich bildende Wasser in einzelnen Portionen auf seinen Chlorgehalt geprüft. Die ersten 50 cbcm ergaben 0.0483 g Cl, die nächsten 510 cbcm 0.0579 g und die letzten 65 cbcm 0.0015 g. Im ganzen Stück waren demnach 0.1077 g oder 0.1723 g im l enthalten. Eine zweite Probe ergab für die ersten 95 cbcm 0.0085 g, die weiteren 130 cbcm 0.0032 g, im Ganzen in 225 cbcm 0.0117 g Cl oder 0.0520 g im l. Ferner ließ Buchanan Seewasser in einem Eimer gefrieren, wobei das Eis von den Wänden und von einem Häutchen auf der Oberfläche aus in hexagonalen Tafeln, welche mit ihren Randkanten in das Wasser hineinragten, krystallisierte. 9 cbcm Eiskrystalle enthielten 0.0142 g Cl oder 1.5780 g im l. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu -1.3° bestimmt, derjenige des Packeises zu -1° , eine Temperatur, welche sich nach 20 Minuten auf -0.9° erhöhte und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden auf

(1) Separatabdruck aus Lond. R. Soc. Proc. 1874, 481.

— 0·3° stieg, nachdem sie etwa 1 Stunde lang constant auf — 0·4° geblieben war.

R. Helmhaecker (1) publicirt Studien über die Bildung von Steinsalz. Die Arbeit enthält sehr vollständige Zusammenstellungen der Analysen der in der Versalzung begriffenen Seen.

Hodges (2) untersuchte das Wasser des See's *Lough Neagh* in der Provinz Ulster, Irland. Dasselbe steht in dem Ruf, hineingeworfene Gegenstände schnell zu versteinern und die Ursache der vielen versteinerten Stämme zu sein, die sich an seinen Ufern vorfinden. Die Irrigkeit der Ansicht zeigt sich, wie schon G. Bischof (3) gefunden hatte, bei einem Vergleich der Analyse des Seewassers mit der des versteinerten Holzes (4).

1. Wasser dem See in einer Entfernung von 100 m vom Ufer und an einer Stelle entnommen, welche dem Fundorte vieler versteineter Stämme nahe liegt. Das Wasser ist etwas trüb und reagirt alkalisch. — 2. Wasser aus dem Oberlauf des *Bann*. Dieser Fluß entspringt 50 km oberhalb des Sees in Granit, durchläuft denselben und verbindet als unterer Bann den See mit dem atlantischen Ocean. Eine dem See an der Mündung des Bann entnommene Probe ergab 13·4 Grains in der Imperial gallon (0·19 g im l), darunter 10·6 Grains (0·15 g) mineralische Bestandtheile; eine anderweitige, etwa 0·8 km vom Ufer geschöpfte Probe lieferte nur 9·3 Grains (0·13 g) mineralische Bestandtheile.

A Grains in der Gallone; B g im l.

	CaCO ₃	MgCO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	NaCl	Summe	X ¹⁾
1. A	4·786	0·496	1·038	1·711	0·727	0·360	1·704	10·826 ²⁾	2·124
B	0·0684	0·0071	0·0148	0·0244	0·0104	0·0051	0·0243	0·1547	0·0303
2. A	1·239	0·622	—	1·353 ³⁾	0·329	0·205	0·825	4·654 ²⁾	n. best.
B	0·0177	0·0089	—	0·0193 ³⁾	0·0047	0·0029	0·0118	0·0667	n. best.

1) Flüchtige und organische Stoffe. — 2) Zwischen den angegebenen Summen und den Factoren spielen sich für uns uncorrectirbare Differenzen ab. — 3) CaSO₄

E. T. Hardman (5) schildert die geologischen Verhältnisse, die Art und die Zeit der Bildung des betreffenden Seebeckens.

(1) Chem. Centr. 1874, 539, 556 u. 570. — (2) Chem. News **30**, 102. — (3) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1. Auflage. **3**, 1544. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1292. — (5) Rep. Br. Assoc. 44th meeting, 79.

Trautschold (1) publicirt einige Analysen von Salzproben, welche aus salzhaltigem Wasser kleiner *Seen* auf der Halbinsel *Baku* gewonnen und im Bergamte zu Tiflis untersucht wurden.

1. Salz aus dem See bei dem Dorfe Kürdachany, jährliche Salzproduction 4·8 Millionen kg. — 2. See bei dem Dorfe Muchamedli; 0·6 Millionen kg — 3. See Mirdalaby bei dem Dorfe Binagadi; 1·2 bis 1·5 Millionen kg. — 4. See Massasyr; 4·8 Millionen kg. — 5. Salz aus dem kaspischen Meere nach Abich, des Vergleichs wegen beigelegt.

	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	X ¹⁾	Y ²⁾	Summe
1.	88·64	0·47	—	1·87	3·86	0·24	4·28	99·86
2.	94·86	0·80	—	0·34	4·14	0·03	0·41	100·08
3.	92·18	0·28	—	0·58	5·30	0·16	0·79	99·29
4.	95·69	0·19	—	0·79	—	0·08	1·44	98·19
5.	64·83	2·89	24·11	7·97	—	—	—	99·80

1) Organische Substanz. — 2) Unorganische Beimengungen (Sand, Thon).

F. v. Lesseps (2) bespricht die *Bitterseen* auf dem Isthmus von *Suez* und die Bedingungen der Bildung der Salzbank in diesen Seen. Die Bank besitzt nach Ihm folgende Dimensionen :

mittlere Länge	18000 m
„ Breite	5120 m
größte Mächtigkeit	13·20 m
mittlere „	9·68 m
annäherndes Volumen	664800800 cbm
mittleres spec. Gewicht	1·51
annäherndes absolutes Gew.	972894208000 kg.

Des Näheren besteht die Bank aus einzelnen Lagen, zwischen 5 und 25 cm, meistens 6 bis 10 cm mächtig, getrennt durch dünne Sandbänkchen. Die Zahl der einzelnen Lagen lässt sich auf 100 bis 120 schätzen. — Verglichen werden damit die Dimensionen der Seen :

(1) Zeitschr. geol. Ges. 33, 256. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 129.

großer See, größte Länge	20 km
größte Breite	8 „
kleiner See, größte Länge	15 „
größte Breite	3.5 „
Oberfläche der Seen	196122253 qm
Kubikinhalt ohne die Salzbank	1446347200 cbm
„ einschließlich derselben	2090648000 cbm (1).

Die Bildung der Salzablagerung wird auf Absatz aus eindringendem Wasser des Rothen Meeres zurückgeführt, indem mit historischen und geologischen Gründen ein Zurückgehen des Rothen Meeres oder richtiger eine Hebung des Plateaus zwischen den Bitterseen und dem Meere bewiesen wird. Jede der einzelnen Lagen würde dann einem Einbruch des Meeres durch Springfluthen während einer Zeitperiode entsprechen, in welcher die Hebung noch nicht die heutige, für jede auch noch so hohe Fluth unübersteigliche Höhe angenommen hatte. Die sandigen Zwischenmittel sind das Product der Zufuhr von Flugsand während der trockenen Perioden zwischen den Einbruchsepochen. Da das Wasser des Rothen Meeres im cbm rund 46.5 kg feste Stoffe enthält, so würden nach dem Obigen ungefähr 21 Milliarden cbm Wasser nothwendig gewesen sein, um den Salzabsatz zu liefern, d. h. etwa das hundertfache des heutigen Inhalts, so daß also die Katastrophe des Wassereinbruchs mindestens hundertmal stattgefunden haben müßte.

L. Durand-Claye (2) untersuchte das Wasser des Suezcanals von verschiedenen Stellen, namentlich aus den *Bitterseen*.

1. Port Said, Mittelmeer. — 2. Becken von Ismailia, 6 m unter der Oberfläche geschöpft. — 3. Vom 60. Kilometer. — 4. Vom 76. Kilometer, 4 m tief. — 5. Vom Südende des Sees Timsah, 4 m tief. — 6. Vom nördlichen Leuchthurm der Bitterseen, an der Oberfläche. — 7. Ebendaher, 7 m tief. — 8. Ueber der Salzbank, an der Oberfläche. — 9. Ebendaher, 4 m tief. — 10. Ebendaher, 7 m tief. — 11. Von einem Punkte, ebenfalls über der Salzbank zwischen der Schleuse des 16. Kilometers und dem Bette des die Seen

(1) Im Original steht fälschlich : 109064800 cbm. — (2) Ann. chim. phys. [5] 3, 188.

durchschneidenden Kanals gelegen. — 12. Aus den Salzseen zwischen den beiden Leuchtthürmen, von der Oberfläche. — 13. Ebendaher, 7 m tief. — 14. Am nördlichen Leuchtthurm, von der Oberfläche. — 15. Ebendaher, 7 m tief. — 16. Kabret-el-Echouch, von der Oberfläche. — 17. Ebendaher, 7 m tief. — 18. Vom 188. Kilometer, oberflächlich. — 19. Ebendaher, 7 m tief. — 20. Von Schaluf, 4 m tief. — 21. Suez, 4 m tief.

	Sp. G.	X ¹⁾	Cl	SO ₃	MgO	Y ²⁾
1.	1·014 bei 21·8°	26·20	12·90	1·60	1·70	10·00
2.	1·015 „ 21·5°	25·10	13·00	1·60	2·20	8·30
3.	1·032 „ 21·5°	51·70	26·00	3·10	3·00	19·60
4.	1·046 „ 22·0°	71·07	40·20	4·80	3·90	28·80
5.	1·048 „ 22·2°	67·20	39·00	4·50	3·90	19·80
6.	1·049 „ 22·5°	74·20	39·20	4·50	4·20	26·80
7.	1·049 „ 21·9°	74·70	40·00	4·50	3·70	26·50
8.	1·050 „ 21·7°	72·60	39·50	4·50	3·70	24·90
9.	1·050 „ 21·1°	69·40	39·90	4·50	3·60	21·40
10.	1·050 „ 22·0°	67·50	39·90	4·50	4·00	19·10
11.	1·059 „ 21·5°	73·90	40·50	4·50	4·00	24·90
12.	1·059 „ 21·2°	69·50	38·80	4·40	3·90	22·40
13.	1·050 „ 21·8°	72·80	38·50	4·40	4·50	24·90
14.	1·046 „ 21·8°	65·30	36·10	4·80	3·90	21·00
15.	1·050 „ 21·8°	69·70	37·40	4·50	3·40	24·40
16.	1·040 „ 21·5°	58·50	32·00	3·80	3·40	19·30
17.	1·049 „ 22·1°	72·00	38·60	4·20	3·40	25·40
18.	1·034 „ 21·7°	47·30	25·90	3·20	3·10	15·10
19.	1·048 „ 21·7°	69·70	38·60	4·40	3·90	22·80
20.	1·048 „ 21·5°	62·20	35·50	3·80	3·50	19·40
21.	1·031 „ 21·4°	46·50	22·40	2·70	2·90	18·50.

¹⁾ Gesamttrückstand, als g im l. — ²⁾ Sonstige Stoffe : Na, CaO u. s. w.

Die meisten Wässer übersteigen an Salzgehalt den des Mittelmeers (ungefähr 40 g im l), eine Erscheinung, die in der bekannten Concentration der Wässer der Bitterseen eine natürliche Erklärung findet. Wenn die ersten Nummern verhältnismäßig süßes Wasser ergeben, so ist die Zufuhr des Nilwassers an der Mündung dieses Stromes die Ursache, während das anomale Sinken des Salzgehalts in Nr. 16 und 18 vielleicht auf locale Süßwasserzufuhr für die Kanalbeamten zurückzuführen ist.

W. Knop (1) analysirte drei Proben Nilabsatz.

(1) Im Ausz. Arch. Pharm. [8] 5, 275.

1. Minich am linken, 2. Achnim am rechten Nilufer, 3. Theben.

	1.	2.	3.
Hygroskop. Wasser	8.100	3.700	5.70
Gebundenes Wasser	5.880	4.835	7.63
Humus	0.230	0.235	1.17
Glühverlust	9.210	8.770	14.50
Feinboden	90.790	91.230	85.50.

In 100 Gewichtstheilen Feinboden sind enthalten :

Sulfate	Spur	Spur	1.30
Carbonate	4.081	4.707	4.28
Kieselsäure und Silicate	95.919	95.293	94.42.

Unter den Carbonaten befindet sich BaCO_3 in nicht unbedeutenden Mengen (1 = 0.21; 2 = 0.017; 3 = Spur).

G. Kerner (1) liefert Untersuchungen der Wässer der neuen *Frankfurter* Leitung, die aus einer Entfernung von 70 bis 75 km Quellen aus dem Basaltgebiete des Vogelsberges und aus dem Spessarter Buntsandstein zuführt. Nach Fertigstellung des Werkes wird das tägliche Wasserquantum 18500 cbm betragen.

1. *Breitenruhborn*, größte *Spessartquelle* (im Ganzen 10 Quellen aus dem Biber- und Casselgrunde). — 2. bis 4. *Vogelsbergquellen* und zwar 2. Quellen an der *Aue*, 139 größere und kleinere Einzelquellen zählend; 3. *Aderborn*, *Born am Wehr*, *Lohfinkborn* und *Aderweiherquelle*; 4. Quelle am *alten See* *weiher* und *Wehnerborn*. — 5. Wasser aus dem Reservoir am *Aspenheimer Kopf*, October 1873. — 6. Hochreservoir bei *Frankfurt*, März 1874.

mg im l.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlornatrium	3.7	3.0	3.4	3.6	3.4	3.1
Schwefels. Calcium	2.0	4.0	4.1	4.8	4.3	4.8
Kohlens. Natrium	2.3	6.6	8.1	7.6	8.0	7.8
„ Calcium	1.5	33.0	31.2	33.1	31.2	31.0
„ Magnesium	0.1	32.0	32.3	31.7	33.2	31.5
Kieselsäure	7.0	30.1	27.7	29.8	29.0	27.8

Mineralbestandtheile	n. best.	108.4	106.6	110.4	109.1	105.5
Huminkörper	3.5 ¹⁾	4.9	Spur	Spur	2.8	1.6
Halbgeb. Kohlensäure	n. best.	34.5	33.9	34.3	34.5	33.4
Freie Kohlensäure	n. best.	26.0	40.8	33.0	26.4	22.3

¹⁾ Eisen, Thonerde, Spuren von Salpetersäure, organische Substanzen.

(1) Dingl. pol. J. 214, 428.

Die Temperatur der Vogelsberger Quellen schwankte vor der Fassung bei -6° bis $+22.4^{\circ}$ Lufttemperatur zwischen 9.50° und 9.95° , nach der Fassung ist die Schwankung bis auf 0.20° reducirt. Die allerdings erst seit Kurzem möglichen Beobachtungen im Hochreservoir ergaben eine Differenz von 1.8° .

R. Fresenius (1) analysirte die Mineralquelle im Badhause der Wilhelmsheilanstalt zu *Wiesbaden*. Die Quelle trat bei Gelegenheit der Herstellung der Fundamente des Baues zu Tage, wurde, als sich ihre Constanz erwies, gefasst und lieferte am 2. October 1871 in der Minute 7 l Wasser von 40.14° bei 12.5 Lufttemperatur. Ein Vergleich der unten gegebenen Zusammensetzung mit derjenigen der übrigen Wiesbadener Quellen zeigt, daß die neue Quelle gegen keine der übrigen im Gehalt an festen Bestandtheilen zurücksteht, dagegen im Reichthum an Kohlensäure die meisten übertrifft.

A giebt die kohlensauen Salze als einfache Carbonate, B als Bicarbonate berechnet in 1000 Gewichtstheilen.

	A.	B.
Chlornatrium	6.731518	6.731518
Chlorkalium	0.227765	0.227765
Chlorlithium	0.009752	0.009752
Chlorammonium	0.015870	0.015870
Chlorcalcium	0.433714	0.433714
Chlormagnesium	0.125291	0.125291
Jodmagnesium	0.000022	0.000022
Brommagnesium	0.001277	0.001277
Schwefels. Kalk	0.092769	0.092769
Schwefels. Strontian	0.000024	0.000024
Schwefels. Baryt	0.000213	0.000213
(Doppelt-)kohlens. Kalk	0.425316	0.612454
„ „ Magnesia	0.055808	0.085042
„ „ Eisenoxydul	0.005516	0.007608
„ „ Manganoxydul	0.000958	0.001324
Phosphors. Kalk	0.000245	0.000245
„ Thonerde	0.000193	0.000193
Kieselsäure	0.063167	0.063167
Summe der festen Bestandtheile	8.189418	8.408248
Halbgebundene Kohlensäure	0.218831	—
Freie Kohlensäure	0.334439	0.334439
Summe aller Bestandtheile	8.742688	8.742687.

(1) J. pr. Chem. [2] 9, 368; die Differenzen zwischen den Zahlen des

Außerdem in Spuren : bors. Kalk, arsens. Kalk, Chlorcalcium, Chlorrubidium.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur und Normalbarometerstand die freie Kohlensäure 195·38 cbcm, die freie und halbgebundene 323·37 cbcm in 1000 cbcm Wasser.

Spec. Gew. = 1·006429 bei 16°.

E. Reichardt (1) stellte Untersuchungen über die Veränderungen an, welche das Wasser der Quellen und Flüsse in den verschiedenen Jahreszeiten erleidet. Als Objecte dienten das Wasser der *Jenaer* Wasserleitung, das eines Pumpbrunnens der Stadt und das der Saale. Indem wir in Bezug auf den Gehalt der Wässer an einzelnen Stoffen auf die Abhandlung selbst verweisen, sei nur der Schwankungen des Abdampfrückstandes zur allgemeinen Charakteristik der GröÙe derselben gedacht. Es betrug derselbe in 100 l :

	Quellwasser	Pumpbrunnen	Flußwasser
im Maximum :	47·0	241·0	31·2
„ Minimum :	29·5	160·0	8·0.

O. Bach (2) giebt eine Uebersicht über die Zusammensetzung von 16 Kirchhofbrunnenwässern *Leipzigs*. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Bestimmungen des Verdampfungsrückstandes (nebst mikroskopischer Prüfung desselben), der Kohlensäure, des Ammoniaks, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, endlich der gelösten organischen Stoffe und führen zu dem Resultate, daß die Zusammensetzung der Kirchhofbrunnenwässer, namentlich ihr Gehalt an Verwesungsstoffen, nur ganz unwesentlich von derjenigen der Brunnenwässer *Leipzigs* überhaupt abweicht.

C. Schneider (3) untersuchte die Trinkwässer der Stadt *Sprottau*, Schlesien, auf ihre hauptsächlichsten Bestandtheile.

Textes und der „vergleichenden Uebersicht“ am Schlusse des Aufsatzes sind nach brieflichen Mittheilungen des Analytikers dahin zu corrigiren, daß die im Texte gegebenen Zahlen die richtigen sind. — (1) *Arch. Pharm.* [3] 4, 193. — (2) *J. pr. Chem.* [2] 374. — (3) *Arch. Pharm.* [3] 4, 330.

J. Habermann und H. Weidel (1) analysirten das Wasser der neuen *Wiener* Leitung.

1. Am 14. October 1873 aus dem Reservoir am Rosenhügel geschöpft; Temperatur 9·5° bei 10·3° Lufttemperatur; a) beim Eintritt in das Reservoir, b) im Reservoir. — 2. und 3. Wasser an den Quellen nach den von Schneider 1864 ausgeführten Analysen: 2. *Stizensteiner* Quelle, 3. *Kaiserbrunnen*. — 4. Trinkwasser aus der Donau.

In 10000 Theilen:

	1a.	1b.	2.	3.	4.
Kieselsäure	0·020	0·028	0·025	0·018	n. best.
Kalk	0·748	0·744	1·049	0·609	" "
Magnesia	0·114	0·116	0·172	0·088	" "
Kali	Spur ¹⁾	Spur ¹⁾	0·100	0·006	" "
Natron	0·065	0·063	0·100	0·021	" "
Schwefelsäure	0·128	0·125	0·187	0·060	0·285
Chlor	0·018	0·011	0·020	0·009	0·023
Gesammt-Kohlensäure	1·888	1·874	1·930	1·889	n. best.
Gebundene Kohlensäure	1·871	1·865	1·854	1·101	" "
Freie Kohlensäure	0·017	0·009	0·076	0·288	" "
Organische Substanz	0·128	0·135	0·060	0·042	0·208
Salpetersäure	Spur	Spur	Spur	Spur	0·004
Glührückstand	1·768	1·765	2·542	1·845	1·827
Dichte	1·000202	1·000185	1·000248	n. best.	n. best.

¹⁾ Nur spectralanalytisch nachweisbar. Außerdem Fe₂O₃ in Spuren.

L. Sipőcz (2) untersuchte vier der gebräuchlichsten Trinkwässer von *Baden* bei Wien.

1. *Badener* Wasserleitung; Temperatur 9·7 bei 15·9° Lufttemperatur. — 2. Brunnen im *Herzoghofe*; 15·5° bei 15·5°. — 3. Brunnen im *Wohlthätigkeits-hause*; 10·1° bei 14·1°. — Brunnen im *Sauerhofe*; 10·3° bei 13·1°. — In 10000 Theilen:

	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ N	SO ₃	Cl	N ₂ O ₅
1.	1·8680	0·4413	0·0248	0·1455	—	1·2559	0·1772	Spur
2.	3·9495	1·3540	0·1794	2·5940	—	6·4865	3·2976	"
3.	2·0580	0·6818	0·4264	0·4243	0·0089	0·3540	0·7512	0·3283
4.	2·4905	1·0312	1·3665	1·2137	0·0080	1·6280	1·7465	0·2662.

(1) Aus Zeitschr. des österreich. Ingenieur- und Architektenvereins in *Dingl. pol. J.* 313, 75. — (2) *Min. Mitth.* 1874, 251.

	SiO ₂	CO ₂ ¹⁾	CO ₂ ²⁾	X ³⁾	Summe
1.	0.1085	1.2671	1.7809	0.1520	5.4004
2.	0.2220	0.9062	1.0698	0.3050	18.5511
3.	0.0870	2.0744	—	0.2000	7.2161
4.	0.0665	2.5058	—	0.2640	12.1854.

1) Gebunden. — 2) Halb gebunden und frei. — 3) Organische Substanz.

F. C. Schneider (1) analysirte die Quellen von *Trentschin-Teplitz*, Ungarn. Dieselben treten mit außerordentlichem Wasserreichthum aus Kalk aus und werden in drei Bassins gesammelt, deren Inhalt das Material für die Analysen Nr. 2 bis 4 lieferte. Das Wasser Nr. 1 gehört der Sinaquelle, einer erst kürzlich erbohrten Quelle, an. Früher schon wurden diese Wässer von Lang (2) und von v. Hauer (3) analysirt. Die Resultate des Letzteren stimmen mit denen Schneider's sehr gut überein. In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kali	0.905	0.779	0.814	0.761
„ Natron	0.623	0.605	0.635	0.677
„ Kalk	11.779	12.104	12.024	12.092
„ Magnesia	5.754	5.880	5.883	5.897
Chlornatrium	1.749	1.806	1.811	1.737
Kohlens. Kalk	3.300	3.007	3.012	2.890
Eisenoxyd und Thonerde	0.011	0.012	0.014	0.015
Kieselsäure	0.369	0.354	0.356	0.350
Summe	24.490	24.547	24.549	24.428
Kohlensäure, halbgeb.	1.452	1.323	1.325	1.271
„ frei	2.361	2.423	2.317	2.399
Schwefelwasserstoff	0.022	0.022	0.002	0.004
Temperatur	40.2°	39.2°	38.2°	38.5°
Spec. Gew. bei 18.5°	1.0028	1.0025	—	1.0024.

Gase auf Volumenproc. bei 0° und 760 mm Druck berechnet :

	1.	3.	4.
Kohlensäure	17.62	17.06	17.66
Sumpfgas	6.49	6.55	6.48
Stickstoff	75.89	76.39	75.86.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 72. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 798. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 840.

Derselbe (1) untersuchte auch den Sauerling von *Groß-Kubra*, eine Stunde nordwestlich von Teplitz. Die unvollkommene Fassung verhinderte eine Bestimmung des Eisengehaltes, der nach den Quellabsätzen zu schliessen nicht unbedeutend sein kann. Eine ältere Analyse Lang's (2) eines Sauerlings von *Groß-Kubra* dürfte sich nicht auf vorliegende Quelle beziehen, da Schneider ausdrücklich betont, das Wasser sei bisher noch nicht untersucht worden.

In 10000 Theilen :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	$FeCO_3$
0.585	0.429	0.709	2.746	10.308	2.629	0.099	?

Gesamtmenge der Kohlensäure = 20.542, davon fest und halb gebunden je 7.052, somit 6.438 freie Kohlensäure.

R. und H. Fresenius (3) publiciren die Analyse einer Sauerquelle, welche bei *Deutsch-Kreutz* im Oedenburger Comitate, Ungarn, entspringt. Die Quelle liefert, soweit die Verhältnisse ein Urtheil erlauben, in der Minute etwa 24 l Wasser von 12.25° bei 25° Lufttemperatur. Unter A sind die kohlens. Salze als einfache, unter B als Dicarbonate berechnet. In 1000 Gewichtstheilen :

	A.	B.
(Doppelt-)kohlens. Natron	0.616796	0.872631
" " Lithion	0.000069	0.000110
" " Ammoniak	0.002367	0.003451
Schwefels. Kali	0.047061	0.047061
" " Natron	0.076982	0.076982
Chlornatrium	0.096746	0.096746
Bromnatrium	0.000229	0.000229
Jodnatrium	0.000011	0.000011
Phosphors. Natron	0.000561	0.000561
(Doppelt-)kohlens. Kalk	0.669365	0.963886
" " Strontian	0.001117	0.001450
" " Magnesia	0.209605	0.319398
" " Eisenoxydul	0.006916	0.009539
" " Manganoxydul	0.003753	0.001041
Kieselsäure	0.061242	0.061242
Summe der festen Bestandtheile	1.789820	2.454338
Halbgebundene Kohlensäure	0.664518	—
Freie Kohlensäure	1.669805	1.669805
Summe aller Bestandtheile	4.124143	4.124148.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 86. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 841. — (3) J. pr. Chem. [2] 9, 454.

Außerdem in Spuren : kohlen. Baryt, salpeters. Natron, borsa. Natron, organische Substanzen, Schwefelwasserstoff und Stickstoff. Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur und Normalbarometerstand die freie Kohlensäure 887.19 cbcm, die freie und halbgebundene 1240.26 cbcm in 1000 cbcm Wasser.

Spec. Gew. = 1.002459 bei 25°.

F. C. Schneider (1) analysirte die Thermen von St. Helena bei *Battaglia* an dem Euganeen.

1. St. Helenaquelle. — 2. Grottenquelle, aus einer Felsspalte entspringend. Die Felswand, über welche das Wasser abfließt und der Boden eines Felsbeckens, in welchem es sich sammelt, sind mit einem dicken Absatz von Eisenoxyd überzogen, der sich aber, wie die Anwesenheit von Gesteinsfragmenten beweist, nicht aus dem Wasser, sondern durch Zersetzung des Gesteins bildet; zudem ist das Wasser sehr arm an Eisen und trübt sich, möglichst tief der Spalte entnommen, selbst nach jahrelangem Stehen nicht. — 3. Gartenquelle. — 4. Parkquelle.

In 10000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.
Schwefels. Kali	1.325	1.783	1.709	1.475
Chlornatrium	15.609	15.351	15.363	15.423
Chlormagnesium	1.032	1.461	1.216	1.250
Kohlens. Magnesia	0.348	—	0.182	0.151
Schwefels. Kalk	3.793	3.492	3.468	3.840
Kohlens. Kalk	1.171	1.546	1.405	1.141
Chlorcalcium	0.072	—	—	—
Kohlens. Eisenoxydul	0.014	0.019	0.011	0.013
Thonerde	0.010	0.006	0.015	0.011
Kieselerde	0.398	0.394	0.389	0.379
Summe	23.772	24.052	23.758	23.683
Temperatur	71.2°	70°	59.8°	58.5°.

Außerdem in allen Spuren von Mn, J, Br, P₂O₅, B₂O₃.

Ferner wurde das Wasser einer sehr mächtigen, auf dem Monte Irone bei Abano, Euganeen, entspringenden Quelle einer theilweisen Analyse unterworfen und in 10000 Theilen gefunden :

Trockenrückstand	Alkalichloride	CaO	MgO	Cl	SO ₃	SiO ₂
59.306	40.238	6.020	1.166	25.725	7.832	0.598.

Das aus der Gartenquelle sich entwickelnde Gas enthielt neben Spuren von Sauerstoff 2.79 Proc. CO₂, 1.83 Proc. Sumpfgas und 95.38 Proc. Stick-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 55.

stoff. — 100 Theile des von derselben Quelle abgesetzten Schlammes ergaben 5.14 Wasser und 94.86 Trockensubstanz, 100 Theile der letzteren enthielten 89.02 Glührückstand, 10.98 verbrennliche Stoffe mit 3.99 löslichen Huminsubstanzen. Eine Analyse des Glührückstandes lieferte 58.64 Proc. in Säuren unlösliche Stoffe, ferner an löslichen Verbindungen 9.34 Proc. Kohlensäure, 6.65 Proc. Schwefelsäure, 1.14 Proc. Kieselsäure, 9.81 Proc. Eisenoxyd, 6.72 Proc. Thonerde, 1.83 Proc. durch Ammoniak fällbare Phosphate, 6.05 Proc. Kalk, 1.40 Proc. Magnesia und 0.94 Proc. Alkalien, als Sulfate gewogen.

F. Garrigou (1) bespricht die Absätze der Schwefelquellen von *Luchon* (Bagnères de Luchon), Departement Haute Garonne. Je nach der Menge der zutretenden Luft zerfällt der Schwefelwasserstoff entweder in Schwefel und Wasser, oder oxydirt sich zu Schwefelsäure, die auf die Gesteine der Quellenkanäle (kieselige Kalkschiefer und Granit) zersetzend einwirkt und Sulfate von verschiedener Sättigung liefert, je nachdem die Unterlage der Efflorescenzen das kalkführende Gestein oder Granit ist. Für die Ausblühungen des Granits wird die unten reproducirte Analyse gegeben, dem Granit selbst aber ein ganz eigenartig zusammengesetzter Feldspath zugeschrieben, der Kalk, Kali, Natron, Lithion, Cäsium und Rubidium enthält. Entscheidende quantitative Analysen des Feldspaths, welche diese Behauptung stützen könnten, fehlen der Arbeit.

SiO ₂	CaO ¹⁾	SO ₂ ¹⁾	SO ₂ ²⁾	X ²⁾	Summe
3.590	27.990	89.985	0.762	27.678	100.

¹⁾ Als CaSO₄. — ²⁾ In freiem Zustande. — ³⁾ Wasser und Verlust.

Ueber die Natur der Verbindung, in welcher der Schwefel ursprünglich in den Quellen enthalten ist, ob als Na₂S oder als NaHS, entspinnt sich zwischen Garrigou (2) und E. Filhol (3) eine längere Debatte.

Th. Fairley (4) untersuchte die „Old Crescent Well“ zu *Harrogate*, England (5). A giebt die Werthe nach Grains in der Gallone, B als g im l (nach des Autors eigener Umrechnung).

(1) Compt. rend. 79, 541. — (2) Compt. rend. 79, 688. — (3) Compt. rend. 79, 610 u. 768; Ann. chim. phys. [5] 2, 536. — (4) Chem. News 20, 151. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1038; f. 1869, 1292; f. 1873, 1243.

	A.	B.
Calciumsulfat	0·081	0·0005
Calciumcarbonat	5·606	0·0801
Magnesiumcarbonat	4·095 ¹⁾	0·0512 ¹⁾
Kieselsäure	1·128	0·0161
Natriumsulfhydrat	0·568	0·0081
Natriumcarbonat	13·774	0·1968
Natriumsulfat	10·224	0·1460
Chlornatrium	88·167	1·2595
Chlorkalium	12·710	0·1815
Chlorcalcium	5·827	0·0832
Chlormagnesium	6·862	0·0980
Ammoniak	0·022	0·0003
Organische Substanz	0·970	0·0138
Summe	149·987	2·1351

¹⁾ Eine dieser beiden Zahlen ist falsch : Es muß entweder 3·584 oder 0·0585 heißen. D. Ref.
Außerdem Li, Mn, Fe, Ba, B und J in Spuren.

Durch Auskochen erhielt man A. Kubikzoll in der Gallone, B. cbcm im l :

	H ₂ S	CO ₂	N	CH ₄	Summe
A.	Spur	6·85	5·88	Spur	12·73
B.	Spur	24·8	21·2	Spur	46·0.

Temperatur der Quelle 47° F. (8·3°), bei 44° F. (6·7°) Lufttemperatur.
Spec. Gew. = 1·00188.

J. A. Phillips (1) untersuchte im Anschluß an frühere Untersuchungen (2) englische Grubenwässer. Dieselben werden im Gegensatze zu dem Wasser der Huel-Setongrube auf einsickerndes meteorisches Wasser zurückgeführt.

I. und II. Wasser aus den Phönixgruben bei *Liskeard*, Cornwall. Abgebaut werden Erzgänge in Granit, früher auf Kupfer, jetzt auf Zinn. — III. IV. Wasser von *Dolcoath* bei Camborne, Cornwall. Die Grube, früher ebenfalls auf Kupfer betrieben, ist jetzt die ausgiebigste Zinngrube Englands. — V., VI. und VII. Absätze aus dem letzteren Wasser von röthlich-grauer Farbe, oft in Stalactitenform. Der Widerspruch zwischen ihrer Zusammensetzung und den Bestandtheilen des Wassers führte zu einer genauen Prüfung der Gefäße, in denen das zu untersuchende Wasser transportirt worden war, und es zeigte sich, daß sich auch in diesen Eisen und Arsen in Flocken schon vor der Analyse ausgeschieden hatte. Eine Prüfung dieser Flocken ergab 31·52 Proc. As₂O₃ und 25·27 Proc. Fe₂O₃.

(1) Phil. Mag. [4] 47, 164. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1243.

A. Grains in der Gallone, B. g im l.

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlensäure	4.94	0.0706	4.97	0.0710
Schwefelsäure	8.07	0.0438	8.01	0.0430
Kieselsäure	2.18	0.0304	2.17	0.0310
Chlor	1.64	0.0234	1.58	0.0226
Kupfer	0.06	0.0008	0.06	0.0008
Manganoxydul	0.03	0.0005	0.03	0.0005
Eisenoxydul	0.29	0.0042	0.32	0.0046
Kalk	0.99	0.0142	1.02	0.0146
Chloralkalien	11.49	0.1642	11.38	0.1618
Kali	0.09	0.0129	0.87	0.0125
Natron	3.84	0.0549	3.81	0.0544
Ammoniak	0.01	0.0001	0.01	0.0001
Salpetersäure	0.11	0.0016	0.11	0.0016.

Aus diesen Daten berechnet Phillips folgende Zusammensetzung :

	I.		II.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlens. Kalk	1.62	0.0232	1.57	0.0224
Kohlens. Eisenoxydul	0.48	0.0068	0.52	0.0074
Kohlens. Manganoxydul	0.06	0.0008	0.06	0.0008
Schwefels. Kalk	0.20	0.0029	0.36	0.0051
Schwefels. Natron	5.24	0.0748	4.97	0.0710
Chlornatrium	2.57	0.0367	2.49	0.0356
Chlorkupfer	0.12	0.0017	0.12	0.0017
Chlorammonium	0.02	0.0003	0.02	0.0003
Kiesels. Kali, K_2SiO_3	1.79	0.0256	1.72	0.0246
Kiesels. Natron, Na_2SiO_3	2.09	0.0415	3.13	0.0447
Salpeters. Natron	0.17	0.0025	0.17	0.0025
Summe	15.17	0.2168	15.13	0.2161
Direct bestimmt	14.91	0.2180	—	—
Freie Kohlensäure	4.03	0.0575	4.07	0.0580.

Temperatur = 65° Fahrenh. (18°). — Spec. Gew. = 1.0002.

	III.		IV.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlensäure	4.12	0.0588	4.05	0.0578
Schwefelsäure	9.13	0.1304	9.06	0.1294
Kieselsäure	2.06	0.0295	2.11	0.0302
Chlor	13.84	0.1906	13.84	0.1906
Thonerde	0.03	0.0004	0.03	0.0004
Eisenoxyd	0.31	0.0044	0.31	0.0044
Manganoxydul	0.04	0.0006	0.04	0.0006
Kupfer	0.05	0.0007	0.05	0.0007
Kalk	7.28	0.1040	7.20	0.1028
Chloralkalien	29.34	0.4192	29.48	0.4212
Kalium	1.92	0.0275	1.93	0.0276
Natrium	10.09	0.1442	10.14	0.1449
Ammoniak	0.02	0.0003	0.02	0.0003
Salpetersäure	0.12	0.0017	0.12	0.0017

Hieraus resultirt folgende Zusammensetzung :

	III.		IV.	
	A.	B.	A.	B.
Kohlens. Kalk	3.88	0.0554	3.85	0.0550
Kohlens. Eisenoxydul	0.45	0.0064	0.45	0.0064
Kohlens. Manganoxydul	0.07	0.0010	0.07	0.0010
Schwefels. Kalk	12.41	0.1773	12.24	0.1749
Schwefels. Thonerde, $Al_2S_3O_{12}$	0.09	0.0013	0.09	0.0013
Schwefels. Natron	3.14	0.0448	3.18	0.0454
Chlornatrium	21.83	0.3118	21.83	0.3118
Chlorkupfer	0.10	0.0015	0.10	0.0015
Kiesels. Kali, K_2SiO_3	3.80	0.0543	3.81	0.0545
Kiesels. Natron, Na_2SiO_3	1.20	0.0171	1.28	0.0183
Salpeters. Natron	0.19	0.0027	0.19	0.0027
Chlorammonium	0.06	0.0009	0.06	0.0009
Summe	47.22	0.6745	47.15	0.6737
Direct bestimmt	46.97	0.6710	—	—
Freie Kohlensäure	2.21	0.0316	2.16	0.0306

Außerdem Spuren von As, Mg und Li. — Temperatur = 92° Fahrenh. (33°). — Spec. Gew. = 1.0007.

	Fe_2O_3	As_2O_3	As_2O_5	SO_2	H_2O ¹⁾	H_2O ²⁾	Summe
V.	36.80	32.47	Spur	2.65	12.77	15.90	100.09
VI.	36.29	32.52	Spur	2.51	12.52	15.98	99.82
VII.	37.75	32.55	0.68	2.52	11.45	15.20	100.15

¹⁾ Gebunden. — ²⁾ Hygroskopisch.

Außerdem Spuren von Mn_2O_3 .

F. Wreden und A. Fuchs (1) publiciren Analysen der Mineralwässer und des Salzes von *Ciechocinek*, Gouvernement Warschau, Polen.

1. Wasser der sogenannten fünfprocentigen Soljanka. Nach längerem Stehen setzt das ursprünglich klare Wasser einen braungelben Niederschlag ab, aus Thonerde, organischen Substanzen, kohlens. Salzen, Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure bestehend. Temperatur 13°, spec. Gew. = 1·0281 bei 22°. Die Analyse bezieht sich auf 1000 Theile.

2. Wasser der artesischen Quelle. Nach längerem Stehen entwickelt sich ein aus den gleichen Stoffen wie bei Nr. 1 bestehender Absatz. Temperatur 14·5°, spec. Gewicht 1·0034 bei 20°. Die Werthe entsprechen 1000 Theilen Wasser. Beide Quellen enthalten keine freien Gase.

3. Salz aus der fünfprocentigen Soljanka. Bei 110° getrocknetes Salz hinterläßt 1·005 Proc. Rückstand beim Lösen in Wasser. Analysirt wurden 100 Theile. Eine im Original sich vorfindende Differenz zwischen Summe und Posten beruht, wie die beigegebenen Belege beweisen, auf Nichtaufnahme des Wassergehalts in die Zusammenstellung, ein Versehen, welches in unserer Reproduction corrigirt ist.

	CaSO ₄	MgBr ₂	MgJ ₂	CaCl ₂	NaCl	KCl	LiCl		
1.	1·1987	0·0805	0·0030	1·7480	33·4116	0·2539	0·0444		
2.	0·0813	Spur	—	0·0710	3·0534	0·0193	—		
3.	2·1758	„	Spur	3·0061	86·1474	Spur	—		
	MgCl ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ (HO) ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Summe
1.	1·8618	0·2002	0·6590	—	0·0230	0·0035	—	—	38·9876
2.	0·0522	0·2975	0·1581	—	0·0127	0·0101	—	—	3·7556
3.	2·1589	1·0000	—	0·9253	0·0501	—	0·0314	4·9979	100·4929

In 2. außerdem 0·1571 Promille halbgebundene Kohlensäure; ferner Spuren von Fe und organischen Substanzen in allen drei, von Ba, Sr, N₂O₅ und P₂O₅ in Nr. 1. und 2.

X. Landerer (2) erwähnt einen Eisensäuerling, der am Fusse des Gebirges Aetos in Akarnania, Griechenland, entspringt und von den Landbewohnern zum Schwarzfärben vorher gegerbter Gegenstände benutzt wird.

E. Tietze (3) publicirt einige Notizen über persische Mineralquellen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1147. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1874, 163. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1874, 362.

M. B. Hardin (1) analysirte die Alaunquellen in *Rockbridge* County, Virginia. Die Wässer derselben beladen sich mit den Auslaugungsproducten eisenkiesreicher Schiefer und sind je nach den Witterungsverhältnissen in ihrem Gehalt sehr variabel. Analysirt wurden die vier Quellen am 25. October 1872, nachdem nach langer Trockenheit ein mehrtägiger Regen eingetreten war. Eine der Quellen (Nr. 4) war schon früher, am 19. Juni 1872, während anhaltender Trockenheit untersucht worden (Analyse 4 b). Endlich unterlag auch das durch Abdampfen in eisernen Kesseln gewonnene Salz der Analyse (Nr. 5).

A. grains in der Gallone zu 231 Kubikzollen, bei den Gasbestimmungen Kubiksoll in der Gallone, B g oder cbcm im l.

	1.		2.		3.	
	A.	B.	A.	B.	A.	B.
Schwefels. Kupferoxyd	0·04024	0·00690	0·04024	0·00690	0·09287	0·01593
„ Eisenoxyd	1·01850	0·17470	1·94443	0·33352	1·75922	0·30175
„ Manganoxydul	0·85955	0·14744	0·09177	0·01574	0·52511	0·09007
„ Nickeloxydul	0·16298	0·02796	0·14062	0·02412	0·23969	0·04113
„ Kobaltoxydul	0·03547	0·00608	0·05432	0·00931	0·08082	0·01386
„ Zinkoxyd	0·11951	0·02050	0·38906	0·06673	0·20525	0·03521
„ Thonerde	31·24652	5·35961	42·60887	7·30856	43·95506	7·53946
„ Kalk	1·73110	0·29698	3·22302	0·55283	2·63598	0·45214
„ Magnesia	0·88761	0·15225	5·60586	0·96155	6·37371	1·09326
„ Kali	0·17248	0·02958	0·41290	0·07082	0·38351	0·06578
„ Natron	0·02134	0·00366	0·02743	0·00469	0·02130	0·00365
„ Lithion	0·01852	0·00318	0·02006	0·00344	0·02006	0·00344
Freie Schwefelsäure	3·23904	0·55558	3·82512	0·65611	2·04041	0·34998
Kieselsäure	3·54627	0·60828	3·69750	0·63422	3·12807	0·53655
Chlornatrium	0·07547	0·01295	0·10565	0·01811	0·10565	0·01812
Phosphors. Kalk	0·01725	0·00296	0·17251	0·02959	0·20671	0·03546
Summe	43·19185	7·74086	62·35936	10·69625	61·77342	10·59678
Kohlensäure	12·37	53·5	10·89	47·1	11·95	51·7
Sauerstoff	1·53	6·6	1·49	6·5	1·65	7·1
Stickstoff	4·19	18·1	3·98	17·2	4·10	17·7
Summe	18·09	78·2	16·36	70·8	17·70	76·5
Temperatur	56° F.	13°	54·5° F.	12·5°	54·5° F.	12·5°
Spec. Gew. bei 60° F. (16°)	1·00084		1·00119		1·00118.	

Außerdem Spuren von Arsen, Antimon, schwefels. Bleioxyd, Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

(1) Am. Chemist 4, 247; Arch. Pharm. [3] 5, 180.

		4a.		4b.		5.
		A.	B.	A.	B.	Proc.
Wasser		—	—	—	—	89.990
Schwefels.	Kupferoxyd	0.10370	0.01779	0.00161	0.00028	Spur
"	Eisenoxydul	—	—	0.87962	0.15088	35.745
"	Eisenoxyd	2.09122	0.35870	Spur	Spur	1.997
"	Manganoxydul	1.37352	0.23560	0.51527	0.08838	0.603
"	Nickeloxydul	0.22371	0.03887	0.05433	0.00932	0.056
"	Kobaltoxydul	0.08124	0.01893	0.03885	0.00658	0.037
"	Zinkoxyd	0.21748	0.03730	0.05225	0.00896	0.024
"	Thonerde	72.37335	12.41395	18.99950	3.25892	9.490
"	Kalk	2.31527	0.39713	0.35228	0.06043	1.112
"	Magnesia	7.36110	1.26262	1.50165	0.25757	2.310
"	Kali	0.17586	0.03016	0.06278	0.01077	0.804
"	Natron	0.03463	0.00594	0.00876	0.00150	0.891
"	Lithion	0.03241	0.00556	0.01790	0.00307	0.085
Freie Schwefelsäure		3.06633	0.52596	2.53866	0.43545	—
Kieselsäure		4.38346	0.75188	1.92591	0.33034	—
Chlornatrium		0.14246	0.02444	0.14246	0.02444	—
Phosphors. Kalk		0.05174	0.00887	Spur	Spur	0.124
Unlöslich	Kieselsäure	—	—	—	—	4.33
	Thonerde und Eisenoxyd	—	—	—	—	1.66
	Organ. Substanz	—	—	—	—	0.43
Summe		94.83748	16.26715	27.09088	4.64680	99.797
Kohlensäure		12.72	55.1	n. best.	n. best.	—
Sauerstoff		1.64	7.1	" "	" "	—
Stickstoff		4.12	17.8	" "	" "	—
Summe		18.48	80.0	" "	" "	—
Temperatur		54.5° F.	12.5°	" "	" "	—
Spec. Gew. bei 60° F. (16°)		1.00174	—	1.0004	—	—

Außerdem in 4a : Spuren von Arsen, Antimon, schwefels. Bleioxyd, Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

in 4b : Spuren von Fluorcalcium, salpeters. Ammoniak, organischer Substanz.

in 5 : Spuren von schwefels. Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure, organischer Substanz.

Boussingault (1) bespricht in einem längeren Artikel

(1) Compt. rend. 73, 453, 526, 593; Ann. chim. phys. [5] 2, 76; Arch. Pharm. [3] 5, 354.

die Wässer, welche, reich an freier Säure, den Vulkanen der *Cordilleren* entströmen. Er giebt zunächst folgende Wasseranalysen :

1. Wasser des *Rio Vinagre*, unterhalb seines Falles bei San Antonio geschöpft. Sein Ursprung liegt auf dem Vulcan Coconuco, Pusambio oder Puracé, Columbia. Da die Wassermenge des Flusses zu 34785 cbm binnen 24 Stunden bestimmt wurde, so liefert der Fluß täglich 46873 kg H_2SO_4 und 42150 kg HCl, oder jährlich 17 Millionen kg H_2SO_4 und 15 Millionen kg HCl. — 2. Wasser einer heißen Quelle, am Fulse des Vulcans von *Rais* entspringend, analysirt von H. Lewy. Temperatur 69.4° .

g im l.

	SO_2	HCl	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	FeO	SiO_2	Summe
1.	1.1000 ¹⁾	1.2117 ²⁾	0.4028	0.1338	0.1232	—	—	0.0237	2.9947
2.	5.181	0.881 ³⁾	0.500	0.140	0.360 ⁴⁾	0.320	0.164	0.183	7.729.

1) 1.3475 H_2SO_4 entsprechend. — 2) = 1.1784 Cl. — 3) = 0.856 Cl. — 4) = 0.267 Na.

Ferner analysirte Er das Wasser der Quelle von *Cobald* am Fulse des Vulcans Puracé. Er fand aufer Spuren von Kieselsäure, Mangan- und Magnesiumcarbonat und nicht bestimmten Mengen Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Stickstoff folgende Stoffe :

Na_2SO_4	NaCl	$Na_2C_2O_3$	$CaCO_3$	Summe
3.89	2.75	0.69	0.10	7.43.

Temperatur nach Boussingault's Beobachtungen 72.8° , nach denen Codazzi's (24 Jahre später) 78.8° .

Weiter bespricht Er die zahlreichen *Salzquellen*, welche in den Provinzen *Antioquia* und *Cauca* (Columbia) aus sehr verschiedenartigem Gesteine (Granit, Gneiß, Glimmerschiefer, Syenit, Grünsteinporphyr, Trachyt, Dolerit) entspringen und sämtlich jodhaltig sind, dieses Element aber ebenso wie Brom in so geringen Mengen aufweisen, daß die quantitative Bestimmung desselben nur bei Verarbeitung einer Mutterlauge aus der Umgegend von *Medelin*, Antioquia, gelang. Dieselbe enthielt in Proc. aufer Spuren von Li :

Cl	Br	J	SO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
13.6124	0.3092	0.0090	3.5480	10.5860 ¹⁾	4.0735 ²⁾	0.1220	1.1930 ³⁾
				H_2N	Summe		
				0.0256	33.4781.		

1) 7.8544 Na. — 2) 3.3816 K. — 3) 0.7160 Mg.

Zur Erklärung des Auftretens freier Schwefel- und Salzsäure in den Gewässern übergehend, constatirt Er zunächst, daß die meteorologischen Verhältnisse der Gegend derartig sind, um alles in Betracht kommende Wasser als atmosphärischen Ursprungs betrachten zu können. Die Quelle der Säuren aber ist in den Gesteinen zu suchen, da die durch die Fumarolen gelieferten Gase quantitativ viel zu unbedeutend sind, um jene Massen von H_2SO_4 und HCl zu erklären, die oben gefunden wurden. Das Auftreten der Salzsäure bietet keine Schwierigkeit dar, da Chloride in den vulcanischen Gesteinen nachgewiesen sind und die Versuche von Gay-Lussac und Thenard gezeigt haben, daß Chlornatrium bei Anwesenheit von Kieselsäure und Wasserdampf Chlorwasserstoff bei Rothgluth entwickelt. Schwieriger ist die Erklärung des Auftretens der Schwefelsäure. Boussingault weist nach, daß allerdings Sulfate in sehr hoher Temperatur mit Kieselsäure Silicate liefern, aber der Anwendung dieser experimentellen Erfahrung auf den besprochenen Fall steht die doppelte Schwierigkeit entgegen, daß einmal die ausgeschiedene Schwefelsäure sofort in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt, und ferner, daß, wie Boussingault glaubt, bei den vulcanischen Processen, wenigstens der Cordilleren, die zu dieser Reaction nothwendige Höhe der Temperatur (ungefähr 1300°) nicht erreicht werde. Er abstrahirt vielmehr aus directer Beobachtung der Gluthfarben, aus dem Umstande, daß ungeschmolzene Trachytbomben ausgeworfen werden, aus dem Zustande der Silicate, namentlich der Obsidiane, daß sich die Temperatur bei den dortigen Ausbrüchen auf höchsten 700 bis 900° erhöhe. Nun beweist Er aber experimentell, daß das Verhalten der Sulfate sich wesentlich ändert, wenn gleichzeitig Chloride vorhanden sind. Dann scheidet sich schon bei dunkler Rothgluth durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs Schwefelsäure ab, *ohne sich zu zerlegen*. In einem Platinrohr, dessen Temperatur constant zwischen Dunkelroth und Kirschroth erhalten wurde, befanden sich Sulfate in einem Strome von Chlorwasserstoff, während das entweichende Gas in Wasser aufgefangen wurde. Die Tabelle verzeichnet in der ersten Linie

das angewandte Sulfat, in der zweiten das erhaltene Chlorid, in der dritten die theoretisch berechnete Menge des letzteren, Alles in g :

	BaSO ₄	SrSO ₄	SrSO ₄	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄
RSO ₄ =	0·487	0·480	0·375	0·600	0·389
RCl (gef.)	0·431	0·411	0·323	0·490	0·309
RCl (ber.)	0·434	0·4147	0·324	0·4897	0·320.

Das aufgefangene Gas erwies sich zum größten Theil als unzersetzte Schwefelsäure. So ergab speciell der Versuch mit CaSO₄ (worin 0·353 g SO₃) in der Vorlage 0·2475 g SO₃, $\frac{7}{10}$ der theoretisch geforderten Menge. Ferner wurden 0·500 g K₂SO₄ (mit 0·230 SO₃) zwei Stunden lang erhitzt; das Resultat war KCl mit ganz geringen Spuren unzersetzten Sulfats und 0·212 g SO₃, $\frac{9}{10}$ des theoretisch erforderlichen Betrags. — Endlich stellte Boussingault Experimente an, inwieweit sich die Gay-Lussac-Thenard'schen Versuche änderten, wenn statt der reinen Kieselsäure Silicate zur Zersetzung der Chloride verwendet wurden. Er fand, die Einwirkung der Kieselsäure auf Chlornatrium = 1 gesetzt, die Wirkung des sauren Trachyts unter vollkommen gleichen Umständen = 0·83, die des weniger sauren Feldspaths = 0·41, so daß also zwar die Intensität der Wirkung, nicht aber die Wirkung selbst von dem Grade des Vorwaltens der Kieselsäure abhängig ist. — Schließlich sei nebenbei bemerkt, daß von Boussingault die Existenz wirklicher Lavenströme in den Cordilleren geleugnet wird.

Meteoriten.

R. Apjohn (1) wies in dem von Ihm untersuchten Meteorstein von Adare, County Limerick, *Vanadium* nach. Das Nähere siehe unten.

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 104.

J. L. Smith (1) giebt ausführlicher (2) Auskunft über Seinen Fund von festem *Eisenchlorür* als kleiner grüner Masse von Rockingham County, Nordcarolina, wie Er es schon früher in dem von Tazewell (3) nachgewiesen hatte.

St. Meunier (4) vertheidigt Seine *Troilit*formel Fe_7S_8 gegen C. Rammelsberg (5), welcher dem Mineral die Zusammensetzung FeS zuschreibt. Er gründet Seine Ansicht auf die Reaction des künstlich dargestellten Einfach-Schwefeleisens, aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat metallisches Kupfer niederschlagen, während Troilit und Magnetkies nicht reagiren. Außerdem zieht Er die von E. Jannettaz (6) beobachtete Reaction herbei, wonach künstliches Schwefeleisen mit saurem Kaliumsulfat gerieben Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht aber Troilit und Magnetkies.

A. E. Nordenskjöld (7) veröffentlicht eine ausführlichere Arbeit über den *Staub* (8), dem Er kosmischen Ursprung zuschreiben geneigt ist. Nachdem Er früher schon in einem russischen Staube, der beim Schmelzen größerer Mengen in Schweden gefallenen Schnee's zurückblieb, metallisches Eisen nachgewiesen hatte, untersuchte Er einen gleichen Staub, der unter Verhältnissen gesammelt war, welche jeden Gedanken an einen etwaigen irdischen Ursprung des Eisens ausschlossen. Es entstammte nämlich der betreffende Schnee einem Eisfelde Nord-Spitzbergens. Neben Fe wurde P, Co und (?) Ni nachgewiesen. Der in Säuren unlösliche Grus enthielt einige Fragmente von Diatomeen. Verglichen wird die Masse mit dem *Kryokonit*, einem grauen, oft zu kleinen Ballen lose zusammengeballten Pulver, welches Nordenskjöld auf dem Binneneise Grönlands 1870 sammelte. Es bedeckt das Eis mitunter mehrere Millimeter dick und wird local durch die den Gletscher durch-

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 391. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1249. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1025. — (4) Compt. rend. 78, 763. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1294; f. 1870, 1895. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 940. — (7) Pogg. Ann. 151, 154; J. pr. Chem. [2] 9, 356; Arch. Pharm. [3] 5, 362. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1250.

ziehenden Ströme in gröfserer Mächtigkeit angehäuft. Unter dem Mikroskope sind nur wenige gelbe Spaltungsstücke (Feldspath?), grüne Krystallfragmente (Augit?) und etwas Magnet-eisen zu beobachten, während die Hauptmasse aus farblosen, kantigen, durchsichtigen Körnern besteht. Die von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O
62.25	14.93	0.74	4.64	0.07	5.09	3.00	2.02
Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	X ¹⁾	H ₂ O ²⁾	Summe	Spec. Gew.	
4.01	0.11	0.06	2.86	0.34	100.12	2.63 bei 21°.	

¹⁾ Wasser and organische Substanz, über 100° entweichend. — ²⁾ Zwischen 15 und 100° entweichend.

Nordenskjöld selbst wies ausserdem metallisches Eisen, Kobalt, Kupfer und Nickel nach und ist deshalb trotz der grossen Aehnlichkeit, welche der Kryokonit mit einer vulcanischen Asche besitzt, geneigt, auch dieser Masse kosmischen Ursprung zuzuschreiben. Endlich fand Er auch in einem im Herbst 1873 zu Stockholm gefallenen Hagel schwarze Körner, welche theilweise aus metallischem Eisen bestanden.

J. L. Smith (1) berührt bei Gelegenheit einer erneuten Beschreibung des schon im vorjährigen Berichte erwähnten Meteoreisens von Howard County (2) die Schwierigkeit ausführlicher (3), eine genügende Erklärung für die Entstehung der *Widmanstätten'schen Figuren* zu geben. Er erinnert an die Tendenz krystallisirender Substanzen, sich von beigemengten Stoffen zu reinigen, ein Procefs, welcher um so vollkommener sich vollziehen kann, je langsamer sich die Krystallisation, im Falle der Meteoriten die Erhärtung durch Abkühlung, vollzieht. Es werden sich dann die Beimengungen an der Grenze der Masse, bei Agglomeraten mehrerer Individuen an den Rändern der einzelnen Krystalle anhäufen und werden hier die Eigenschaften des Eisens, namentlich seine Löslichkeitsverhältnisse, ändern können, wie dies von ganz geringen Beimengungen im

(1) Sill. Am. J. [3] 7, 391. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1251. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1249.

Eisen bekannt, wenn auch noch nicht genügend studirt ist. Vollzieht sich jedoch Erhärtung oder Krystallisation rasch, so bleiben die Beimengungen in der ganzen Masse gleichmäfsig vertheilt, können also auch nicht stellenweise auf die Eigenschaften der Masse ändernd einwirken.

G. Tschermak (1) bespricht das *Krystallgefüge* des künstlich dargestellten und des meteorischen Eisens, wie es sich aus den Zeichnungen der Bruchflächen und aus den Aetzfiguren und ihrer krystallographischen Lage ergibt. Als Beispiel eines Meteoreisens dient ihm das von *Braunau*, in welchem Er ausserdem krystallographisch orientirte Einschlüsse nachweist, die vermuthlich mit Schreibersit identisch sind.

P. Keller (2) beschrieb den Fall mehrerer Meteoriten bei *Orvinio* unweit Rom. Es fielen im Ganzen sechs, nach späteren Mittheilungen (3) acht Steine im Gesamtgewichte von über 3 kg, unter denen der schwerste 1.242 kg wog. G. Tschermak (4) untersuchte einen der Steine näher und vergleicht ihn mit dem Meteoriten von Chantonay, während L. Sipöcz (5) denselben analysirte. Hiernach zeigt der Stein äufserlich eine schwarze Kruste, beim Durchschneiden eine vollkommene Trümmerstructur, welche hellere Bruchstücke, von einer dunklen dichten Bindemasse verkittet, erkennen läfst. In den gelblich-grauen Bruchstücken lassen sich Eisen und Schwefeleisen neben Olivin, Bronzit und ? Feldspath unterscheiden; das Bindemittel ist halbglasig, zeigt unter dem Mikroskope Fluidalstructur und enthält ebenfalls Eisen und Troilit. Die chemische Zusammensetzung ist kaum verschieden, namentlich wenn man Fe und Mg in isomorpher Vertretung annimmt :

A. Bindemittel; B. Bruchstücke.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ni	S	Fe
A.	86.82	2.31	9.41	2.31	21.69	0.26	0.96	3.04	2.04	22.11
B.	88.01	2.22	6.55	2.33	24.11	0.31	1.46	2.15	1.94	22.34

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 70, 443. — (2) Pogg. Ann. 150, 171. — (3) Min. Mitth. 1874, 258. — (4) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 70, 459. — (5) Min. Mitth. 1874, 244.

Außerdem Spuren von Co und Cr_2O_3 . — Summen : A. = 100·95 ; B. = 101·42. Spec. Gew. : A. = 8·600 ; B. = 8·675.

Daraus berechnen sich die näheren Bestandtheile, abgesehen von geringen Beimengungen von Kobalt und Chromeisen, wie folgt :

	Fe	Ni	FeS	X ¹⁾	Summe
A.	18·54	8·04	5·61	73·76	100·95
B.	18·94	2·15	5·84	74·99	101·42.

¹⁾ Silicate.

Speciell die Silicate haben die folgende Zusammensetzung :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
A.	47·07	8·18	12·76	8·13	29·41	0·35	1·30	100
B.	50·69	2·96	8·78	8·11	32·15	0·41	1·95	100.

Daubrée (1) publicirt einen Nachtrag zu Seiner Notiz über die Meteoriten von *Lancé* und *Authon* (2). Hiernach hat die sorgfältige Untersuchung des Terrains noch vier weitere Meteoriten von 3 kg, 300 g, 620 g und 600 g entdecken lassen. Der größte fand sich zwischen den Dörfern Authon und Villeauve, der zweite innerhalb des Weichbildes der Gemeinde Authon, der dritte und vierte 100 m weit von einander in der Gemeinde Prunay, etwa 3 km von Prunay selbst.

F. Pisani (3) beschreibt und analysirt einen Meteoriten, der im Frühjahr 1871 2 km von *Roda*, Provinz Huesca, Spanien, gefallen ist. Die zwei untersuchten Stücke wiegen 200 g und 100 g, soweit sich aus der Form schließen läßt, ungefähr die Hälfte des Steines, der vermuthlich faustgroß war. Der Meteorit sitzt eine schwarze Kruste, eine bald graue, bald graulich-blaue Färbung in seinen inneren Partien, in denen sich grünliche olivinartige Körner unterscheiden lassen. Da er auf die Magnetnadel nicht einwirkt, so kann der Meteorit kein metallisches Eisen enthalten, ebenso wurde die Abwesenheit von Nickel durch die Analyse constatirt.

(1) Compt. rend. 70, 277. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1195. — Compt. rend. 70, 1507.

A. Gesammtanalyse. B. a. In Säuren löslicher, b. unlöslicher Theil.
C. Die olivinähnlichen Körner, von denen jedoch nur 6 Proc. in Säuren löslich waren.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	CaO	<u>K₂O</u> <u>Na₂O</u>	Cr ₂ O ₃	S	Summe
A.	51.51	2.30	26.61	17.04	2.31	0.80	0.34	0.40	101.31
Ba.	5.73	0.71	3.52	3.58	1.21	n. best.	—	n.best.	14.75
b.	45.50	1.68	22.80	14.00	1.65	n. best.	0.34	—	85.97
C.	51.10	2.33	27.70	17.20	—	—	—	—	98.83.

Spec. Gew. des Meteoriten 3.87 bei 24°.

Interpretirt wird der lösliche Theil als Olivin, vielleicht gemengt mit Anorthit, der unlösliche als Bronzit oder Hypersthen. Daubrée (1) entscheidet sich nach den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung für die Annahme eines Bronzits. Derselbe macht auf die große Aehnlichkeit aufmerksam, die der Meteorit mit einem irdischen Gesteine, dem Olivinfels, besitzt. Ferner constatirt Er die Verwandtschaft des Meteoriten von Roda mit dem von Lodran, nur daß der letztere reich an Nickeleisen ist, „wie der Granit durch Zurücktreten des Glimmers in Pegmatit, durch Fehlen des Feldspaths in Greisen übergeht“ und reiht den spanischen Stein als *Rodit* Seinen Asidères (2) ein.

R. Apjohn (3) untersuchte den 1810 zu *Adare*, County Limerick, Irland, gefallen Meteoriten, in welchem Er Spuren von Vanadium (4) nachgewiesen hatte. Hiernach besteht derselbe aus

Nickeleisen (A.)	19.07
Magnetkies	6.54
Chromeisen	1.75
Lösliches Silicat (B.)	85.44
Unlösliches Silicat (C.)	37.07
Summe	99.87

		Fe	Ni	Co	P					
	A.	85.120	14.275	0.602	Spur					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Summe
B.	42.91	2.35	16.93	6.26	5.34	24.32	0.29	0.02	—	98.42
C.	59.48	3.24	7.94	8.84	4.62	13.17	1.86	0.30	Spur	99.45.

(1) Compt. rend. 39, 1509. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1248. — (3) Chem. Soc. J. [2] 13, 104. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1340.

A. Goebel (1) analysirte Meteoreisen, das in einem Blocke von über 196 kg (12 Pud) Schwere an einem Nebenflüßchen des Flusses Angarà, 2 km von diesem und 300 km von seiner Einmündung in den Jenissei im Bezirk Keshma, Gouvernement Jenissei, gefunden worden war. Eine kleine (80·5 g) nach Petersburg gelangte Probe zeigte die Aetzfiguren besonders schön und erwies sich als sogenanntes actives Eisen. Nach den zugleich eingelaufenen Photographieen besitzt das Eisen, das lose auf dem gelben Sande des Flussthales auflag, eine birnförmige Gestalt und ist mit unregelmäßigen Vertiefungen bedeckt, sowie von einer Schmelzrinde vollkommen überzogen. — Die Analyse ergab neben Spuren von Ca, Co, C und einem unlöslichen krystallinischen Rückstand :

Fe	Ni	Mg	Si	P	Summe
92·6346	7·1038	0·0565	0·0421	0·1630 ¹⁾	100.

¹⁾ 1·063 Schreibersit ($\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{P}$) entsprechend.

G. Nauckhoff (2) publicirt ein von Th. Fuchs übersetztes ausführliches Referat über Seine Reise behufs Abholung der von A. E. Nordenskjöld (3) auf der Insel *Disko* aufgefundenen Eisenblöcke. Dieselben sind geknüpft an ein gangartig in Basaltwacke auftretendes Gestein, dessen Identität mit einem 7 Meilen entfernt anstehenden säulenförmig abgesonderten Basalte durch die Analyse (Nr. 1) bewiesen wird. Weniger bestimmt lassen sich die im Gange als Einschlüsse auftretenden Gesteine dem *Eukrit* beizählen. Ueber die meteorische oder tellurische Natur des Eisens enthält sich Nauckhoff jeden Urtheils.

1. *Basalt* von Brededal, 10 Minuten östlich von Godhavn, Bruchstück einer Säule. Der mitunter in größeren Individuen ausgebildete Feldspath war deutlich gestreift; Olivin fehlt. Ausdrücklich constatirt wurde die Abwesenheit von organischer Substanz, von Kohlensäure und gediegenem Eisen. — 2. *Basalt*. Hauptmasse des eisenführenden Ganges bei Ovifak. Unter dem Mikroskope sind Labrador, Augit und Magneteisen unterscheidbar, aber kein gediegenes Eisen nachweisbar. Von einem ächten Basalte unterscheidet sich das

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 19, 544. — (2) Min. Mitth. 1874, 109. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1240; f. 1873, 1252.

Gestein nur durch seinen Gehalt an Troilit (Nr. 12) und an einem hisingeritartigen Mineral (Nr. 3). — 3. *Hisingeritartiges Mineral* aus dem Basalte Nr. 2, den Troilit (Nr. 12) umgebend und vermuthlich aus ihm entstanden. Im frischen Zustande olivengrün, an der Luft rasch braun bis schwarz. Ursprünglich ist vermuthlich nur FeO vorhanden, das sich zu Fe_2O_3 umsetzt, wie denn nach fünf Tagen die unter dem Exsiccator aufbewahrte Probe nur mehr 3.47 FeO, nach drei Wochen 1.55 FeO enthielt. — 4. *Eisenführendes Gestein*, das sich in Klumpen im Basaltgange vorfindet, gewöhnlich durch eine Rostrinde scharf abgegrenzt gegen das Ganggestein. Das Eisen tritt in Flimmern und in Kügelchen von 6 bis 7 mm auf, die mitunter Aetzfiguren zeigen. — 5. *Erdiger Rückstand* aus dem Eisen Nr. 13a. — 6. *Umhüllung* des Gesteins Nr. 4. In feldspathiger Grundmasse liegen grössere Plagioklase, Augite und röthliche Octaëder (Spinell). — 7. *Graues Gestein* in Blockform aus dem Basaltgange, ebenfalls eisenführend, von einem dunkelgrünen Gesteine (Nr. 8) umgeben. In feldspathiger Grundmasse liegen erkennbare Augite und Spinelle. — 8. *Umhüllung* des Gesteins Nr. 7. — 9. *Lichtgraues feinschuppiges Gestein*, Trümmer aus dem Basaltgange. Die Grundmasse besteht aus Feldspath und einem schuppigen graphitähnlichen Minerale; ihr eingelagert besonders häufig rother Spinell. — 10. *Erdiger Rückstand* aus der losen Breccie Nr. 15a. — 11. *Basalttrümmer* aus der losen Breccie Nr. 15a, mit dem Ganggestein vollkommen übereinstimmend. Das Gestein erwies sich frei von metallischem Eisen. — 12. *Troilit* aus dem Basalte Nr. 2, auf die Formel $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ hinweisend. — 13a. *Metallisches Eisen*, aus Nr. 4 durch den Magneten ausgezogen; Fe, Ni und Co zeigen die Verhältnisszahlen unter 13 b. Der ungelöste Rückstand unterlag einer besonderen Analyse (siehe Nr. 5). — 14a. *Feste Breccie*, wenig verwittert, welche 3 bis 10 cm mächtige Spalten des Basaltganges ausfüllt und eine körnige Masse bildet, in der Brocken eines mit dem Gangbasalte übereinstimmenden Gesteins eingebettet liegen. Fe, Ni und Co zeigen die Verhältnisszahlen unter 14 b. — 15. *Loose Breccie*, stark verwittert, von dem Ausgehenden des Ganges, Trümmer des Ganggesteins einschliessend. Fe, Ni und Co zeigen die Verhältnisszahlen unter 15 b. Der Rückstand wurde besonders analysirt, vgl. Nr. 10.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1.	49.18	0.52	13.52	5.52	10.81	0.28	6.83	11.51	1.84	0.06	0.34
2.	48.04	0.39	13.13	6.89	11.14	0.11	5.17	10.87	2.88	0.06	—
3.	31.70	—	—	51.49	3.81	—	Spur	—	—	—	18.56
4.	42.72	Spur	16.01	1.64	14.27	Spur?	7.93	10.10	1.65	0.13	—
5.	75.67	—	2.92	12.62	—	—	3.16	3.15	—	—	—
6.	34.72	—	31.83	4.88	5.53	—	9.35	10.19	1.00	0.27	—
7.	36.59	—	19.18	—	14.85	0.29	7.24	8.73	0.79	Spur	—
8.	44.94	—	22.20	—	9.45	—	4.98	11.01	1.86	0.06	—
9.	37.92	—	32.36	—	4.02	0.19	2.86	11.57	1.48	—	—
10.	88.88	—	7.40	—	—	—	1.11	2.46	—	Spur	—
11.	41.25	0.84	13.06	16.18	10.78	0.25	6.41	7.97	1.54	0.03	—

	Fe	Ni	Co	Cu	Fe ₃ O ₄	NiO	CoO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
12.	52.94	5.06	—	—	—	—	—	—	—	—	
13a.	58.25	2.16	0.30	0.18	30.42	0.44		1.45	0.50	0.33	
b.	95.95	3.56	0.49	—	—	—		—	—	—	
14a.	28.36	1.22	0.80	0.08	52.51	0.94	0.28	2.31	0.30	0.02	
b.	94.91	4.09	1.00	—	—	—	—	—	—	—	
15a.	7.78	1.81	0.33	0.30	77.39	0.82		2.92	0.20	Spur	
b.	78.33	18.32	8.85	—	—	—		—	—	—	
	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	S	C	H	X ¹⁾	Summe	Sp. G.
12.	—	—	—	—	—	33.41 ²⁾	—	—	8.59	100	—
13a.	0.09	Spur	0.26	Spur	0.16	0.16	1.64	0.28	6.07	102.64	—
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
14a.	0.08	Spur	1.04	0.12	Spur	0.34	3.52	0.38	9.64	101.39	2.761
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
15a.	0.11	Spur	0.81	0.12	0.14	Spur	2.33	0.51	3.71	99.23	6.570
b.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—

1) Unlöslicher Rückstand. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Zu 1. : P₂O₅ = 0.18; H₂O = 0.34, Spur von Cu und Cl; Summe = 100.04; spec. Gew. = 3.015 bis 3.017 bei 17°.

Zu 2. : P₂O₅ = 0.07; S = 0.98; C = 0.79; H (?) = 0.25; Spur von Cl; Summe = 100.79 (unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten). Spec. Gew. = 3.037 bis 3.012 bei 13 bis 14°.

Zu 3. : Summe = 100.56.

Zu 4. : Fe = 4.57; Ni = 0.44; Cl = 0.08; S = 0.32; C = 0.30; H (?) = 0.30, Spur von P₂O₅, Co und Cu; Summe = 100.46; spec. Gew. = 3.169 bei 14°.

Zu 5. : Summe = 97.52.

Zu 6. : Fe = 0.09; Cl = 0.12; C = 0.53; H (?) = 0.29; Summe = 98.80; spec. Gew. = 2.942 bei 13°.

Zu 7. : Fe = 5.01; Ni = 0.25; Cl = 0.23; C = 2.55; H (?) = 0.31; Spur von S, Co und Cu; Summe 96.02; spec. Gew. = 3.141 bei 14°.

Zu 8. : Fe = 1.11; Cl = 0.20; C = 3.35; H (?) = 0.31; Spur von S und Cu; Summe = 99.47; spec. Gew. = 2.927 bei 14°.

Zu 9. : Cr₂O₃ = 0.08; S = 0.77; C = 6.90; H (?) = 0.24; Spur von Cl, Co, Ni und Cu; Summe = 98.89; spec. Gew. = 2.761 bei 15°.

Zu 10. : Summe = 99.85.

Zu 11. : Cl = 0.25; C = 0.86; H = 0.49; Spur von S, Co, Cu; Summe = 99.51; spec. Gew. = 3.358 bei 16°.

Zu 14a. : Spur von Pb (?).

G. Tschermak (1) knüpft an Nauckhoff's Arbeit vergleichende Untersuchungen über die Eukrite von Ovifak und diejenigen unzweifelhaft meteorischen Ursprungs an, stellt Aehnlichkeit und Verschiedenheit zusammen und kommt zu der „Ansicht, daß auch die vorsichtige Prüfung aller Umstände nur den Schluß zuläßt, daß die Funde von Ovifak vorläufig für meteorische Massen zu halten seien.“

H. J. Burkart (2) giebt nach mexicanischen Quellen nähere Nachricht über den Meteoriten von *Descubridora* (auch nach der Hacienda Poblazon (3) im Staate San Luis Potosi, Mexico, benannt). Derselbe ward zwischen 1780 und 1783 auf dem Berge Descubridora beim Orte Alamos de Catorze aufgefunden, aber erst 1871, nachdem er nach Mexico gekommen war, wissenschaftlich untersucht. Zu letzterer Zeit war seine Gestalt prismatisch, mit eiförmiger Basis von 90 cm Länge, sein Gewicht 575 kg, wobei bemerkt werden muß, daß schon mannigfaltige Lostrennungen zu technischen Zwecken stattgefunden hatten. Die Farbe ist an den der Luft ausgesetzten Stellen bräunlich-schwarz, an anderen, wohl durch Schreibersit, silberweiß, auf frischem Bruche weißlich-stahlgrau. Die Structur ist deutlich krystallinisch. Im Innern fanden sich mit Troilit erfüllte Höhlungen vor. Nach dem Aetzen erschienen die Widmanstätten'schen Figuren sehr deutlich. Härte = 8. Die von P. Murphy ausgeführte chemische Analyse ergab neben Spuren von Cr und P :

Fe	Ni	Co	S	Summe	Spec. Gew.
89.51	8.05	1.94	0.45	99.95	7.38.

Ein Theil der Masse diente zu Experimenten über Elasticität, Hämmerbarkeit u. s. w.

(1) Min. Mitth. 1874, 165. — (2) Jahrb. Min. 1874, 22. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1407.

B e r i c h t i g u n g e n.

Im Jahresber. f. 1865 :

Die Abhandlung von A. Cahours S. 476 ist im Autorenregister nicht citirt und auch nicht im Registerband.

Im Jahresber. f. 1870 :

S. 551 Zeile 9 von unten statt Hofmeister lies Hoffmeister.

S. 1420 Zeile 1 von oben statt Hofmeister lies Hoffmeister.

Im Jahresber. f. 1871 :

S. 1248 Zeile 10 von oben ist hinzuzusetzen : Guanidin 700.

S. 1252 Zeile 5 von unten ist hinzuzusetzen : secundärer Aethylbenzol-
alkohol 462.

Im Jahresber. f. 1872 :

- S. 394 Zeile 3 von unten statt 1869 lies 1871.
S. 505 Zeile 15 von unten statt 60 bis 67° lies 66 bis 67°.
S. 506 Zeile 7 von oben statt nicht krystallisirtes lies schön krystallisirtes.

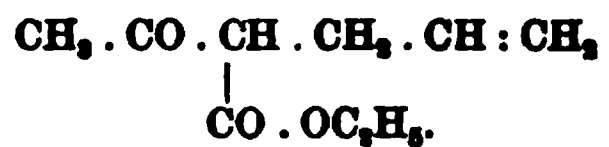
Im Jahresber. f. 1873 :

- S. 354 Zeile 2 von unten statt 572 lies 552.
S. 378 Zeile 4 von oben statt Bayer lies Baeyer.
S. 416 Zeile 6 von unten statt OP lies P.
S. 418 Zeile 5 von oben statt alkalischen lies alkoholischen.
S. 513 Zeile 5 von oben statt Phenanthrenchinon lies Phenanthrenhydrochinon.
S. 536 Zeile 1 von oben statt trichloressigs. lies saures trichloressigs.
S. 537 Zeile 8 von oben statt rhombischen lies klinorhombischen.
S. 616 Zeile 1 von oben statt Quecksilber lies Quecksilberoxyd.
S. 765 Zeile 8 von oben statt 11·5° lies 165° (laut S. 747 und Mittheilung des Hrn. W. Leppert).
S. 1214 Anmerkung (2) statt Min. Mitth. 1873, 70 lies Zeitschr. geol. Ges. ~~35~~, 286.
S. 1258 linke Spalte Zeile 4 von unten statt Stahlstein lies Strahlstein.

Im Jahresber. f. 1874 :

- S. 99 Zeile 10 von unten unter „saures kohlenst. Ammonium“ statt 120 mm lies 720 mm und streiche die drei anderen in der nämlichen Columnne darunter stehenden Zahlen (laut Mittheilung des Hrn. W. C. Dibbits).
S. 234 Zeile 5 von oben statt F. Monier lies E. Monier.
S. 246 Zeile 13 von oben statt G. Junker lies G. Juncker.
S. 392 Zeile 5 von unten statt 403 lies 703.
S. 540 Zeile 13 von unten statt 276° lies 270°.

S. 568 ist die Formel des Allylacetessigäthers zu lesen :



S. 817 Zeile 11 von unten statt H. Nencki lies M. Nencki.

S. 911 Zeile 8 von oben statt C. B. Shuttleworth lies E. B. Shuttleworth.



Autorenregister.

- Abel (G.), Nitrophenol 466.
Adrian (H.), dendritische Flecke auf Papier 1208.
Aeby (C.), Knochenphosphat 252, 927; Knochen 928.
Aguiar (A. de), Diamidonaphtaline 702.
Allen (A. H.), Graphit im Roheisen 986; Kaffee u. Thee 1040; Senfmehl 1043.
Almén, Blut im Urin 1055.
Almquist (E.), Digitalin 1025.
Amato, siehe Cannizzaro (St.).
Ambühl (G.), Dinitrobenzol 878; siehe Wurster (C.).
Ananoff (J.), siehe Michaelis (A.).
Andrews (Th.), Ozon 187.
Andrews, Emanation 1316.
Angell (A.) und Hehner (O.), Butterprüfung 1050.
Ångström (A. J.), Nordlichtspectrum 154.
Annaheim (J.), Oxysulfobenzid 713; Nitrooxysulfobenzidanilid 739.
Anthon (E. F.), Gypslösungen gegen Knochenkohle 1170; Melassebildung 1173.
Apjohn (R.), Vanadin 997; Vanadium in Meteoriten 1340; Meteorit 1345.
Armsby (H. P.), Zersetzung stickstoffhaltiger organ. Substanzen 1144.
Armstrong (H. E.), Naphtylsulfid 485; Benzoldisulfosäure 678.
Armstrong (H. E.) und Brown (J. D.), Dichlornitrophenol 460; Nitrophenolsulfosäuren 708; Jod- und Bromnitrophenolsulfosäure 709; Jod- und Bromnitrosulfophenol 712.
Armstrong (H. E.) und Field (C. L.), Kresole aus Theer 476.
Armstrong (H. E.) und Prevost (E. W.), Bromphenol 461; Nitrophenol 466; Nitrochlorphenolsulfosäure 711.
Aronheim (B.), Allylkohol 342; Phenylbutylen 394; Naphtalin 402.
Artopé, augithaltige Trachyte 1310.
Arzruni (A.), optische Constanten des Terpentinsölhydrats 150; Dibrom- u. Dijodnitrophenol 462; Phenylharnstoff, Amylsulfobarnstoff, Melanilin 798; Willemit 1249.
Atterberg (A.), Borsäure u. deren Salze 231.
Attfield, Papaver Rhoeas 911.
Austen (P. T.), Nitrodiphenylamine 734.
Austen (P. T.) und Hitchcock, Kieselstein 1245.
Avenarius (M.), Verflüchtigung 13.
Bach (O.), Nachweis von Aloë u. ähnlichen Bitterstoffen 1025; Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs 1326.
Baeyer (Ad.), Nitrosobenzol 877; Nitrosonaphtalin 402; Diphenyläthan 415.

- Baeyer (A.) und Caro (H.), Oxyanthrachinone 541; Nitrosodimethylanilin u. Nitrosophenol 730.
- Baird (J.), Schmieröle 1190.
- Balard, Blei gegen Wasser 277.
- Baldi (A.), Wein 1174.
- Ballo (M.), Naphtalinfarbstoff 1220.
- Baltzer (A.), vulkanische Asche 1313.
- Bandrowski (E.), Phenylbromäthyl 428.
- Bannow (A.), Darstellung von Jodwasserstoff 211.
- Bantlin (A.), siehe Fittig (R.).
- Baranowski (J. J.), Granitporphyre 1298.
- Barbaglia (G. A.), Aceton gegen Chlor 522; Itaconsäure 608; α -Phenylendiaminderivate 744.
- Barbier (Ph.), Kohlenwasserstoffe gegen Hitze 359; Phenyltoluol 413; Diphenylmethan 413; Fluoren 414; Tolan 421; Phenylxylol 422; Phosen 423; Hydrüre des Phenanthrens 425; Benzylsulfid 453; Benzophenon 534.
- Barett, Abschrecken glühender Metalle 1096.
- Barnes (J. B.), Conserviren von Pflanzeninfusen durch Chloroform 916.
- Barret (F. J.), Conserviren von Pflanzeninfusen durch Chloroform 916.
- Barret (W. F.), molekulare Veränderung bei der Magnetisirung von Eisen, Nickel u. Kobalt. 145.
- Barry (Th. D.), Propiophenon 535; Propionsäure 572.
- Barth (L.) und Senhofer (C.), Dioxymbenzoesäure 644; Benzoldisulfosäure u. Brombenzolsulfosäure 676.
- Barthélemy (A.), Schwingungen von Flüssigkeitsoberflächen 33.
- Basarow (A.), angebliche Fluorbor-säure und deren Salze 283.
- Bauer (A.), Ammoniaksodaproceß 1114.
- Bauer (H. R.), Coniin, Chinin, Cinchonin, Morphin, Veratrin, Strychnin, Brucin 860.
- Bauer (K. L.), Nullpunkt der Wärme 62.
- Bauer (M.), Rauchtropas 1244; Eisenglanz 1246; Granat 1255; Glimmer 1258; Seebachit 1264.
- Baumann (E.), Dicyandiamidin 787, 788; salzs. Guanidin-Sarkosin 820; Sarkosin-Harnsäure 832; Harnstoffbildung im Thierkörper 841.
- Baumann (E.) und Hoppe-Seyler (F.), Methylhydantoinsäure 840.
- Baumgarten (G.), Elasticität von Kalkspathstäbchen 44.
- Baumgartner (G.), Ausflugeschwindigkeit von Wasser 35.
- Baumhauer (Heinr.), Aetzfiguren 6, 7; Verdichtung bei chem. Verbindung 10.
- Baumhauer, Hygrometer 1063.
- Baumstark (F.), Aethylidenverbindung 323; neuer Körper im Harn 936; pathologische Harnfarbstoffe 938.
- Bayne (J.), siehe Neison (E.).
- Béchamp (A.), Eieralbumin 890; Casein 890; Hefe 952.
- Béchamp, Blutfarbstoff 929.
- Becker (E.), Strigovit 1268.
- Becquerel (d. Ä.), Elektrocapillarität 132, 133, 134; Rolle des Wassers bei chem. Verbindungen 135.
- Becquerel (E.), Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze 168.
- Beetz (W.), Elektrizitäts- u. Wärmeleitung des Glases 74; Elektrizitätsleitung dreier Glassorten 137; elektrolytisch dargestellte Magnete 144.
- Behr (A.) und Dorp (W. A. van), Diphenylenoxyd 408; Acenaphten u. Acetylnaphtalin 411; Parabenzyltoluol 421; Anthracen 422; Oxydation der Tolyphenylketone 536; Anthrachinon 541; Naphtalsäure 661.
- Behrens (H.), Edelopal 1245.
- Beilstein (F.), Aldehyd 503; Platinfabrikate 1064.
- Beilstein (F.) und Kurbatow (Ap.), Benzole, Phenole, Aniline 368; Orthodichlorbenzol 371; Metadichlorbenzol 371; Metadichlorbenzolsulfosäure 675; Metachloranilin 723; Chlornitroanilin 723; Dichloranilin 724; Chlorphenylsulfoharnstoff 805; Dichlorphenylsulfoharnstoff 805.
- Békétoff (N.), Silbernitrat gegen Wasserstoff 290.
- Bel (J. A. Le), Circularpolarisation u. chem. Constitution 164; Amylalkohol 351.
- Bel (J. A. Le) und Henninger (A.), fractionirte Destillation 19.
- Belgrand, Blei gegen Wasser 277.
- Bell (C. A.), Nitrobenzanilid u. -toluid 742.

- Bell (J. C.), Wasserbestimmung im Paraffin 1018.
Bell (L.), Eisenoxyd 266; Metalloxyde 959.
Bellamy (F.), siehe Lechartier (G.).
Belli (L.), Oxydation von Säuren der Fettreihe 546.
Belluci (J.), Abwesenheit von Ozon in dem von den Pflanzen im Sonnenlicht entwickelten Sauerstoff 189.
Belohoubek (A.), Epidot 1256.
Belucci (G.), Gypsbildung 251.
Bender (R.), Rosskastanie 914.
Benedikt (R.), bors. Salze 282; Phloroglucin 474.
Benneder (C. F.), Photocopirverfahren 1225.
Benner (Ch.), Vertheilung von Farben 1211.
Benoit (R.), Einfluss der Temperatur auf die Elektrizitätsleitung der Metalle 186.
Bergeret, siehe Mayençon.
Berglund (E.), Doppelsalze der schwefligen Säure 197.
Berndsen, siehe Limpricht (H.).
Bernhardt (C.), Chlorsilber 290.
Bertels (G. A.), schwefels. Eisenoxyd 268; basisches Zinknitrat 274; Labrador 1253; Phäactinit 1267; Isenit 1307.
Berthelot, Temperatureinfluss auf chem. Wärmeentwicklung 77, auf Lösungs- und Verdünnungswärmen 77; Wärmeentwicklung bei Krystallisation, Coagulation u. s. w. 80; Lösungs- und Verdünnungswärme der Salpetersäure 80; thermische Verhältnisse des Schwefelsäuredihydrats 82; Bildungswärme von Niederschlägen 83; Bestehen bestimmter Säure- und Alkalihydrate in Lösungen 84; Kältemischungen 85; thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffs 112; thermische Untersuchung der Cyanreihe 113; Neutralisationswärmen 116; thermochemische Untersuchung über die Sulfide 118; festes salpetrigs. Ammoniak 218; Darstellung von Salpetersäureanhydrid 220; Oxyde des Stickstoffs 221; Carbonyl 303; Oxydation der Kohlenwasserstoffe 303; Acetylenkupfer und Acetylen Silber 319; Chrysen, Triphenylen 369; Aldehyd 503; Darstellung von Ameisensäure 549, von neutralem essigs. Ammoniak 557; Chammäleonlösung 958.
Berthelot und Jungfleisch, Lösungswärme der vier Weinsäuren 82.
Berthelot (H. E.), siehe Engler (C.).
Berwerth (F.), Ludwigit 1278.
Besana (C.), Kohlenwasserstoffanalyse 1018.
Bessnou (L.), Blei gegen Wasser 277.
Betelli (C.), Amylalkohol im Weingeist 1006.
Bethge (H.), siehe Engler (C.).
Bibanow (N.), Pseudotoluidinzinkchlorhydrat 747.
Bibanow, Farbstoffe gegen Reagentien 1222.
Biedermann (R.), Aethenyldiphenyldiamin 738.
Biedermann (R.) und Ledoux (A. R.), β -Phenylendiaminderivate 745.
Biedermann (R.) und Remmers (L.), Bromnitronaphtol 484.
Biel (J.), übermangans. Zink 270.
Bileter (O.), Rhodanphenyl 301.
Biltz (E.), Eisen-Natriumsulfat 267; schwefels. Magnesia 982; Arzneimittelpfprüfung 1040.
Bindschedler (R.), siehe Weith (W.).
Binz, Jodkalium 946.
Birnbaum (K.), Kesselspeisewasser und Kesselstein 1097; Rohfettsäuren 1162.
Birot (J.), pathologische eiweißhaltige Flüssigkeiten 891.
Bischof (C.), feuerfester Thon, Ziegel-
lehm 1180; Kaolin 1268.
Bischof (G.), versteinertes Holz 1292.
Bischoff (C.), Urethanabkömmlinge 792.
Bischoff, Wasseranalyse 965.
Blake (J.), Atomgewicht, Isomorphismus und physiolog. Wirkung 945.
Blanc (F. Le), Bergwerksluft 926.
Bleekrode (L.), Dämpfe 18.
Blochmann (R.), Acetylenkupfer und Acetylen Silber 319; Acetylenbestimmung 1013; unvollständige Verbrennung von Leuchtgas 1194.
Blondeaux, Phosphorbronze 1077.
Blondlot, schwarzer Phosphor 225.
Blouin (A.), Petroleum 1190.
Blumenthal (M.), Bromacenaphten 411; Acenaphtylen 411; Naphtalensäure 663.
Blyth (A. W.), Pfeffer 908; Thee 910.

- Blyth (W.), Wasser gegen eiserne Röhren 182.
- Bobierre (A.), Blei gegen Wasser 277.
- Boboulieff (D.), Zerstreuung der Elektrizität in Gasen 140.
- Bock, Magnochromit 1247.
- Bode (Fr.), Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 1105; Concentration der Schwefelsäure 1107.
- Bodewig (C.), siehe Groth (P.).
- Böhm (J.), Respiration der Landpflanzen 895.
- Böhringer (A.), Dichloressigsäureäther 558; siehe Wallach (O.).
- Böttger (R.), Ozonbildung 187; Aufbewahren von silberglänzendem Natrium 240; übermangans. Kali 270; galvanischer Nickelüberzug 271; Kupferchlorür 275; Ausdehnung von Wismuth und von Rose'schem Metall 281; Gold 293; Palladium 295; Safranin 765; Nachweis von Salpetersäure im Trinkwasser 971; Baumwolle in leinenen Geweben 1031; Prüfung des Roggenmehls auf Mutterkorn 1051; schwarze Tinte 1223.
- Böttger, Schweizer'sches Lösungsmittel 878; Einfluss der Alkalien auf's Keimen 895; Schwärzen von Zinkblech 1095; Goldlack für Leder 1217.
- Böttinger (C.), Brenztraubensäure 580; Uvinsäure 582; metabrombenzoës. Baryum 632; Bromsulfobenzoësäure 714.
- Bogardus (E. H.), Titansäure 997.
- Bohlig (E.), Schwefelsäure- und Chlorbestimmung 957.
- Boille (M.), bromwasserstoffs. Chinin 868.
- Boillot (A.), Wirkung des dielektrischen Zustandes 141.
- Boisbaudran (Lecoq de), secundäre Krystallflächen 9; übersättigte Lösungen 42; Chromalaunlösungen 103; Spectren 152; Löslichkeit des Gypses 250.
- Boivin (E.) und Loiseau (D.), Fehling'sche Kupferlösung 1030.
- Bolas (T.), Eisenoxydanhydrosulfat 267.
- Boltzmann (L.), Dielektritätsconstanten 141, 143; Abhängigkeit der Drehung der Polarisationssebene von der Wellenlänge 163.
- Bondel (F.), Kunstbutter 1161.
- Bondonneau (L.), Feculometer 1031.
- Bonné (J.), Natracetessigäther 567.
- Bonné (J.) und Goldenberg, Dargentbiuret 800.
- Bontemps, Entglasung von Glas 1136.
- Borodin (A.) und Golubeff (P.), azobenzoës. Silber gegen Aethyljodid 773.
- Bosscha (J.), spezifische Wärme des Wassers 66.
- Bouchardat (G.), Gährungsproducte 950.
- Bouch'erie, Holzconservirung 1196.
- Bouilhet, siehe Christophe (P.).
- Bouley, Fleischconservirung 1154.
- Bourgoin (E.), Acetylenperbromid gegen Chlor 320; Tetrabromäthylenhydrür 320; Bernsteinsäure 592; Tribrombernsteinsäure 593; Dibrom- und Dioxymaleinsäure 598; Cerebrin 941.
- Boussingault, Kirschwasser 1047, 1181; Stahl durch Cementation 1088; Einfluss vulkan. Gesteine auf den Ackerboden 1142; Wasser 1337.
- Boutin (A.), Amarantus 913.
- Brackebusch (E.), Nitropropylen 343.
- Brackebusch (F.), siehe Post (J.).
- Braham und Gateshouse, Salpetersäure 222.
- Braun (F.), Elektrizitätsleitung geschmolzener Salze 137, künstlicher Schwefelmetalle 138.
- Brauns (D.), Thonerdesilicat 1248.
- Brefeld (O.), Alkoholgährung 948.
- Bretonnière (L.), Mercaptosäurefarben 1216.
- Brezina (A.), Anthophyllit 1248; Guarinit 1269.
- Brodie (B. C.), Formaldehyd 502.
- Brown (C.), Butter 934.
- Brown (J. C.), Butterine 1161.
- Brown (J. D.), siehe Armstrong (H. E.).
- Brown (J. F.), Chloralhydrat 506.
- Brückner (A.), Nitrosulfo- und Nitrocarbanilide 821.
- Brunner (A.), Erkennung von Alkaloiden 1019.
- Brunton und Fayrer, Schlangengift 943.
- Brunton (T. L.) und Power (H.), Digitalin 947.
- Bruylants (G.), Isopropylacetylen 318.

- Buchanan (J. Y.), Absorption von Kohlensäure durch Salzlösungen 48; Gasanalyse 1058; Salzgehalt im Meereise 1319.
- Budde (E.), Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz 20.
- Büchner (C.), Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation 1104.
- Büchner (E.), Ultramarin 1116.
- Buff (H.), Elasticitätscoefficienten der Metalle 45.
- Bullock (C.), Alkohol 327; Oel der Nux vomica 921.
- Bunge (G.), Natron in Pflanzenaschen 896; Harnstoffbestimmung 1053.
- Bunte (H.), Äthylunterschweflige Natron 201.
- Burghardt (Ch. A.), Meconsäure und Pimelinsäure 619.
- Buri (E.), siehe Flückiger (F. A.).
- Burkart (H. J.), Arsen 1229; Platin 1230; Tapalpita, Tellurwismuthsilber 1234; Selenwismuthzink 1234; Edelopal 1245; Meteorit 1849.
- Burstyn (M.), fette Oele 1038.
- Busch, Jodnitrophenole 464.
- Butlerow (A.), Pinakolin 529; Trimethylelessigsäure 599.
- Butlerow, Bromjodäthylen 327.
- Byasson (H.), Eiweiß gegen Chloral 892.
- Cabell (J. A.), Eisen 1087; Allanit 1257; siehe Irby (J. R. M.).
- Cahours (A.), Propylderivate 832; Kieselensäure-, Oxalsäure- und Oxaminsäure-Butyläther 349; Silicopropyläther 497.
- Cahours, Propyl-Allophanat und -Urethan 834.
- Cailletet (L.), Glas 1134.
- Cailliot (A.), Pimarsäure 629.
- Cairns (F. A.), s. Chandler (C. F.).
- Calmborg (K.), Atropinreaction 1024; Pfeffermünzöl 1039.
- Cameron (Ch. A.), Kohlensäuregehalt von Kajütenluft 234.
- Cannizzaro (St.) und Amato, Santonsäure 898.
- Carius (L.), Ozon gegen Wasser und Stickstoff 190; Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffhyperoxyd 215; glycols. Kalk 570.
- Carius (L.) und Fronmüller (C.), Nichtbild. von Thalliumtriäthyl 502.
- Carles (P.), Jodtinctur 211; Glycerinkalk 338.
- Carmichael, Temperaturregulator 1062.
- Carnelley (Th.), Eisenbestimmung 983.
- Carnot (A.), Wismuth 1069, 1229; Arsenkies 1235; Schwefelwismuth 1235; Meymacit 1241; Wismuthocker 1246; Wolframate 1271; Wismuthspath 1276.
- Caro (F.), Löslichkeit des Calciumcarbonats 250; schwefels. Eisen 268.
- Caro (H.), siehe Baeyer (H.).
- Carstanjen (E.), Oxaluramid 838.
- Casamajor (P.), Wasserluftpumpe und Gebläse 1060.
- Castillo's (A. del), Wismuth 1229.
- Cazeneuve (P.), Angusturarinde 911; Eierstockcyste 940.
- Chabrier, Schießpulver 1122.
- Champion (J.), Salpetersäureäther 315.
- Champion (P.) und Pellet (H.), Glycerinprüfung 1006.
- Chandler (C. F.) und Cairns (F. A.), Fleischextract 931.
- Charpentier (P.), Feuerungen 1189.
- Chatelier (H. Le), Dialyse einer Lösung von Kieselensäure, Thonerde und Natron 235.
- Chautard (J.), akustisches Pyrometer 63; Gasspectren 153; Chlorophyllspectrum 157.
- Chedgcy (J.), Glas 1134.
- Chevreul, Guano 1145; Gelbfärben der Wolle 1208.
- Chevrier (M.), Tricalciumphosphat in kohlens. Wasser 1146.
- Christel (G.), arsenhaltiges Glanzpapier 229.
- Christophle (P.) und Bouilhet, Bronzen 1076.
- Chrustschoff (P.), Aethylphenol 484; gemischte Sulfone 674; Toluolparasulfosäure 680; Aethylbenzolsulfonsäuren 680.
- Church (A. H.), Aluminiumgehalt von Pflanzenaschen 264; Silber 289, 1229; Gold 293.
- Claisen (L.), Phoron 580.
- Clamond (C.), Thermokette 125.
- Clark (L.), Blitzspectrum 154.
- Clarke (F. W.), Molekularvolum des Krystallwassers 11; Molekularwärmen 63.

- Claus (Ad.), Allantoïn 843.
 Claus (A.) und Seippel, Thioprussiamsäuren 791.
 Claus (Ad.) und Siegfried, Sulfobarnstoffderivate 802.
 Clausius (R.), mittleres Ergal und Molekularbewegungen des Gase 60; Virial 60.
 Cleaver (E. L.), Milch 932; Alaun im Brod 1050.
 Clermont (A.), Trichloracetylharnstoff 798.
 Cleve (P. T.), Lanthan 257; Didym 259; Erbium und Yttrium 260; Thorium 261.
 Cloëz (S.), Kohlenwasserstoffe aus Spiegeleisen 804.
 Cloëz, Feculometer 1030.
 Cloizeaux (des), Hypersthen 1248; Granat, Vesuvian 1256.
 Clowes, Kobaltchlorid 273.
 Cohen (E.), Petrographie 1295; Thonschiefer 1296; Diabas 1304.
 Colemann (J. J.), Prüfung von fetten Ölen 1011.
 Conrad (R.), Succinyldiharnstoff 769.
 Conrad (R.) und Salomon (F.), Urethane 792.
 Conrad, Acetessigäther 566; Monacetbernsteinsäureäther 568.
 Cooke (J. P.), Vermiculite 1266.
 Coppet (L. C. de), wasserfreies Natriumsulfat 42.
 Corbetta (P.), siehe Körner (W.).
 Cossa (A.), Entfärbung einer Chlorophylllösung durch Magnesiumlicht 168; Gypsbildung 251.
 Cotterell (E.), Gutta-Percha 1196.
 Cotton (S.), Phenol 458.
 Cranf (K.), ätherische und fette Öle 1088.
 Creath (D. Mc.), Dibenzoylharnstoff 821.
 Credner (H.), Antimonglanz 1236.
 Cretier (H.), organ. Elementaranalyse 1002.
 Croissant (E.), Mercaptosäurefarben 1216.
 Crolas, schwefelfreies Ferrum hydrog. red. 266.
 Crookes (W.), Gewicht und Wärme 19.
 Croullebois, Dampfdichtebestimmung 13.
 Curie (P.), Colophtalin 921.
 Dahlen, Gemüse 1166.
 Dale (R. S.), siehe Schorlemmer (C.).
 Dana (E. S.) Datolith 1269; Kalkspath 1276; Atakamit 1283.
 Dana (J. D.), Pseudomorphosen 1294.
 Darby (S.), Fleischextract 1157.
 Daremberg (G.), Eierstockcyste 940.
 Dastre und Morat, Lecithine 941.
 Dathe (J. F. E.) Diabase 1303.
 Daubrée, Meteoriten 1344, 1345.
 Davies (J. L.), Zinkchlorid 274.
 Davis (G. E.), Lawing'sche Masse 1193.
 Davis (T. H.), Anthracenbestimmung 1013.
 Debray (H.), Dissociation wasserhaltiger Salze 105; Arsenmolybdänsäure 282; siehe Deville (H. St. Claire).
 Decharme (C.), Verdunstung 15; Capillarität 34.
 Dechend (F. v.), Selenbenzamid 779.
 Dehérain (P. P.), Stickstoff im Boden 894.
 Dehérain (P. P.) und Moissan (H.), Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme bei Pflanzen 895.
 Delachanal (B.) und Mermet (A.), Fulgurator 152; lichtstarke Lampe 167; Darmstein eines Störs 940; Photographirlampe 1224.
 Delafontaine (M.), Werthigkeit der Erdmetalle 261; Terbium 263.
 Delamotte, siehe Martin.
 Delenil, Waage 1063.
 Delitsch (G.), Schwefelcyankohlensäureäther 555; Guanidin aus Rhodanammonium 816.
 Demole (E.), Glycol 322; Nitrobutan 350; Jodsalicylsäure und Oxysalicylsäure 641; Oxäthentoluidin 751.
 Deprez (M.) und Sebert (H.), Apparat zur Prüfung des Schießpulvers 1119, 1121.
 Deville (H. St. Claire), Kieselstein in Kreide durch Dialyse 236.
 Deville (H. St. Claire) und Debray (H.), Rhodium 296.
 Dewar (J.), von Palladium absorbiertes Wasserstoffgas 180; siehe Kendrick (J. G. M.).
 Dianin, Dinaphtole 490.
 Dibbits (H. C.), Dissociation des sauren kohlens. Kaliums, Natriums und Ammoniums 97; Löslichkeit von Bleisulfat in Natriumacetatlösungen 279.

- Dieckmann (A.), siehe Jannasch (P.).
Diehl (L.), Crotonchoralhydrat 513.
Dingler (J.), Grün 1209.
Ditte (A.), Zersetzung einiger Salze durch Wasser 103.
Dittler (A.), siehe Liebermann (C.).
Dodé, Goldplatin Spiegel 1188.
Doebner (O.), Diphenylcarbonsäure 663; Mono- u. Dicyandiphenyl 782.
Döll (E.), Fassait, Silber, Strahlkies 1288.
Doelter (C.), Feldspath 1252; Duxit 1284; Andesit, Rhyolith, Trachyt 1308.
Döring, Enargit 1239.
Dollfus (E.), Holzgeist 1185.
Doll's (E.), Tellurwismuth 1230.
Domeyko (J.), Solfataren 1314.
Donath (J.), saure Reaction des Harns 937.
Donkin (W. F.), Quecksilberluftpumpe 1061.
Dornbusch (H.), Spirituslampe 1062.
Dorp (W. A. van), siehe Behr (A.).
Dragendorff, Bitterstoffe im Bier 1048.
Drasche (R. v.), Diabas 1305; Koproolithenkalk 1314.
Drechsel (E.), Trimethylphosphin 658.
Drown (Th. M.), Bestimmung des Schwefels im Roheisen 967; Puddelofen 1085.
Duclaux (E.), Alkoholgehalt der Weine 1044; Rothweinprüfung 1047; Wein 1175.
Duclaux, Entkletten der Wolle 1204.
Ducloux (X.), Rivotit 1277.
Dufour (L.), Temperaturänderung bei der Diffusion von Gasen 30; Diffusion verschieden feuchter Luft 32.
Dujardin-Baumetz und Hirne, Chloral zur Desinfection 1152.
Dumas, Dampfdichtebestimmung 13; Acetylen 319; Alkoholgährung 949; Insecten gegen Theeröl 1151.
Dupré (Ad.), Leichen-Alkaloïd 877; Alaun im Brod 1050; Urometer 1053; Eudiometer 1058.
Durand-Claye (L.), Bitterseen 1322.
Durham (W.), Suspension von Thon in Wasser 36.
Dusart (L.), Fäulnißwidrigkeit von Steinkohlentheeröl 1151.
Duval (J.), Fermente 951.
Duvernoy, Temperaturänderung beim Lösen amorpher u. nicht deutlich krystallinischer Körper 84.
Early (W.), Eisenoxydul 984.
Ebell (P.), Färbung von Glas durch Metalle 1136; siehe Hübner (H.).
Eberle (Ch. L.), Colomboextract 916.
Eck (H.), Milarit 1257.
Egger (A. J.), Strahlstein 1249; Ripidolith 1267.
Egleston (T.), Analyse von Feuer gasen 1059.
Ehrlich (L.), Benzylacetessigäther 567; Acetmalonsäureäther 568.
Emerson-Macivor (R. W.), Thonerde neben Eisen 983; Eisen in Eisenerzen 983.
Endemann (H.), Bestimmung des gelösten Sauerstoffs 963.
Enders, Syrupus amygdalarum 917.
Endlich (F. M.), Schirmerit, Henryit 1238.
Engel (R.), Kreatin 839; Oxaminsäure 847.
Engelbrecht (A.), Nitroparachlortoluole 382; α -Parachlortoluolsulfosäure 680; siehe Hübner (H.).
Engelmann (Th. W.), elektrische Osmose 134.
Engler (C.) und Berthold (H. E.), Triphenylbenzol 449.
Engler (C.) und Bethge (H.), Bromäthylbenzol 388; Monochlorbutylbenzol 394; Diphenylmonochlormethan 413; Diphenyldimethyläthan 435.
Erdmenger (L.), magnesiabaltiger Portlandcement 1129.
Erlenmeyer (E.), Oxydation von Säuren der Fettreihe 546; Oxalsäuremethylether 572; Diazoverbindungen 770.
Erlenmeyer (E.) und Kriechbaumer (A.), Methyläther 316.
Erlenmeyer (E.) und Planta (A. v.), Bienen 943.
Erlenmeyer (E.) und Sigel (O.), Leucinsäure 618; Amidocaprylsäure und Hydroxycaprylsäure 621; Leucinsäurenitril 777; Hydroxycaprylsäurenitril u. -amid u. Amidocaprylsäureamid 778.
Eschka (A.), Bestimmung des Schwefels der Mineralkohlen u. Coaks 967.

- Estcourt (C.), Gerbsäure im Thee 1037.
 Etti (C.), Bixa orellana 925.
 Etsinger (J.), Leim als Nahrungsmittel 926.
 Exner (F.), Lösungsfiguren 6.

 Fahlberg (C.), Zinkbestimmung 988.
 Fairley (Th.), Chlorsäuren 210; Quellwasser 1331.
 Faithorne (M.), Chloralhydrat 506.
 Fajdiga, siehe Romich.
 Faure (C. A.), Schiefsbaumwolle 1123.
 Faust (A.), Parachlormetanitrophenolbaryum u. Metanitrodichlorphenolkalium, Dinitrophenol 460.
 Faust (A.) und Homeyer (J.), Cynen 395.
 Faust (A.) und Müller (H.), Metachlorphenol und Nitroderivate 460.
 Favre (P. A.), Quecksilbercalorimeter 63; Temperatureinfluss auf chem. Wärmeentwicklung 76; Verdichtungs- wärme von Gasen durch Kohle, Verflüssigungs- und Erstarrungswärme 110; Wärmeentwicklung bei der Fixierung des Wasserstoffs durch Platinschwarz und durch Palladium 111.
 Favre (P. A.) und Laurent (J.), Bestimmung der Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten 76.
 Favre (P. A.) und Roche (F.), Elektrolyse des kohlen. und doppelt-kohlen. Natrons 130.
 Favre (P. A.) und Valson (C. A.), Volumänderung beim Lösen von Salzen 88.
 Fayrer, siehe Brunton.
 Feltz (E.), Reinigung von Zuckersäften 1169.
 Feltz (V.) und Ritter (E.), Chloralhydrat 946.
 Ferber (H.), Cabrerit 1275.
 Fesca (M.), Wollabfälle zu Düngezwecken 1144.
 Fewkes (J. W.), Elektrizitätszerstreuung durch Flammen 141.
 Field (C. L.), siehe Armstrong (H. E.).
 Field (F.), Paraffinindustrie 1191.
 Fileti, siehe Paterno (E.).
 Filhol (E.), Chlorophyll 897.
 Fink (F.), Photostereotypplatten 1226.
 Finkener, Milarit 1257.
 Fischer (C.), Cörolignon 1221.
 Fischer (E.), Fluorescein 491; Phthaläinorcin 495.
 Fischer (F.), Verunreinigung der Flüsse 182; Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser, der Salpetersäure im Wasser 966; Kesselspeisewasser und Kesselsteine 1096.
 Fischer (H.), Katzenauge 1244.
 Fischer (O.), Methylantracen 429; Dimethylphenyläthan 431.
 Fittica (F.), Cymol 395.
 Fittig (R.), Benzolderivate 361; Allylbenzol 393; glycol. Calcium 570; Benzoldisulfosäure 676.
 Fittig (R.) und Bantlin (A.), Mononitrophenol 465.
 Fittig (R.) und Mager (E.), Bromnitrobenzol 374; Parabromphenol 461; Resorcin 469; Bromaniline 726.
 Fittig (R.) und Mielck (B.), Terebinsäure und Diaterebinsäure 619.
 Fittig (R.) und Mielck (W. H.), Piperinsäure 656.
 Fizeau, Wärmeausdehnung einer Platin-Iridiumlegirung 70.
 Flagg (J. F.), Natronsalpeter 1116.
 Flawitzky (F.), Isopropylalkohol 332.
 Fleischer (E.), Fruchtsäfte 1032; Barytgrün 1210.
 Fleming (J. A.), für die Contacttheorie wichtige elektrische Kette 124.
 Fliche (P.) und Grandeau (L.), Kastanie 904.
 Flight, siehe Maskelyne (St.).
 Flückiger (F. A.), Nyal-Campher 538; Muscatnußöl 917; Ätherische Oele 1039.
 Flückiger (F. A.) und Buri (E.), Kosin 900.
 Flückiger, Gallussäure 645.
 Fol (F.), Prüfung gefärbter Stoffe 1018.
 Folkhard, (Ch. W.), Wagen 954.
 Follenius (O.), Cadmium 989.
 Fontenay (H. de), Ägyptisches Blau 1210.
 Fonvielle (W. de), Sonnenspectrum 154.
 Foord (G.), Guttaperchaflasche 1060; Spritzflasche 1061.
 Foote (A. E.), Wasserluftpumpe 1060.

- Fordos**, Blei gegen Salzlösungen 278; Blei-Zinnlegirung gegen saure Flüssigkeiten 279; Eisengranalien 1084.
Forst (C.) und Zincke (Th.), Hydrobenzoln 515.
Forster (C.), Mercuridphenylammonchlorür 744; Thioharnstoffderivate 808.
Foster (G. C.), elektrisches Pyrometer 62.
Foster (P. Le Neve), Borsäuregewinnung 1110.
Fouqué (F.), Bimstein 1812.
Franchimont (A. P. N.), Natriumäthylat 828.
Franchimont (A.), Malonsäure 577; Dicitronsäure 618.
Frans (R.), Kaffeeälschungen 1185.
Frebault (M. A.), Pfeffermünzöl 918.
Frederking (C.), Alkohol im Aether und Essigäther 1005.
Frederking, Prüfung des Chinins auf Morphin 1022.
Fredigke (C.), Gelsemium sempervirens 914.
Frenzel (A.), Minerale in Sachsen 1227; Zinn 1129; Eisenplatin 1230; Tellurwismuth 1230; Weiskupfererz 1236; Resbanyit, Cosalit 1238; Melanglans 1239; Quarz 1248; Eisenglans 1246; Brauneisenstein, Stilpnosiderit 1246; Kupfermanganerz 1248; Kaolin 1263; Neolith 1269; Wapplerit 1273; Cabrerit 1275; Miriquidit 1276.
Frerichs (Fr.), Lanthan- und Didymverbindungen 256; Thihydro-, Dithio- und Bromthihydrobenzoesäure 645; Trennung des Baryums vom Strontium, Calcium und Magnesium 981.
Fresenius (H.), Sauerquelle 1329.
Fresenius (R.), Bestimmung des Schwefels im Roheisen 967; Bleizuckeranalyse 1009; holzessigs. Kalk 1009; Wiesbadener Quellwasser 1325; Sauerquelle 1329.
Freund (A. F.), Backsteine 1132.
Fricke (A.), Nitro- und Amidobenzonitrile 779.
Friedel (C.), thermoelektrisches Verhalten und Krystallform 8; Jodbromäthylene 824.
Fritsch (H.), lebendige Kraft 59.
Fritsch (K. v.), Anhydrit, Gyps 1280.
Fronmüller (C.), siehe Carius (L.).
Frühling (R.) und Schulz (J.), Filzfilter 1061.
Fuchs (A.), siehe Wreden (F.).
Fuhrmann, Steinsalz 1291.
Gagarin, Bromjodäthylen 227.
Gagnage, Canalwasser 1148.
Gaiffe (A.), eisenhaltiges Messing 1077.
Ganeau, Pflanzen-Protoplasma 895.
Garrigon (F.), Untersuchung natürlicher Schwefelquellen 968; Schwefelquellen 1331.
Gateshouse, siehe Braham.
Gault (M.), Monobromcampher 538.
Gautier (A.), Jodphosphor 225; Isomeres der Saccharose 883; Blutfibrin 889; Eieralbumin 890; Eierstockcyste 940.
Gawalowski (A.), Bunsen'sche Batterie 125; Knallgas 181; chlors. Salze 210; Winkelspiegel 1058; Quecksilberventil 1060; Filtriren 1061; Auslösapparat, Decantirgefäß 1061; Wasserbestimmung, Exsiccator 1062; Bestimmung des spec. Gewichts 1063; kohlen. Wasser 1097; künstliche Thierkohle 1171.
Gayon (U.), Endosmose durch die Doppelmembran der Vogeleier 36.
Geisler, amorpher Phosphor aus gewöhnlichem durch Elektrizität 224.
Genadius (P.), Nitrite in Pflanzen 219.
Genth (F. A.), Graphit 1228; Tetradymit 1231; Tellurminerale 1231; Schirmerit 1238.
Gérardin (A.), Wasser artesischer Brunnen 182; Feldspath 1251; Granat 1255; Eklogit 1299; Basalt 1311.
Gerichten (H. v.), Schwefelverbindungen des Selens 209; Arsensulfoselenür und Arsenselenosulfür 230.
Gerichten (v.), Gesteinsanalyse 960; siehe Hilger (A.).
Gerlach (G. Th.), Gaswasser 1192.
Gernex (D.), Verdampfung 14; übersättigte Lösungen 42; Krystallisation des Schwefels aus übersättigten Lösungen 42; oktaëdrischer Borax 233; Chromalaun 271.
Geuther (A.), Nitroäthan, Aethylnitrosäure 330.
Gianetti und Volta, Ozoneerzeugung 187.

- Gibbons (J.), Vanadinverbindungen gegen Licht 171.
 Gillieaux, Phosphorbronze 1077.
 Gimmingham (Ch. H.), Barometer 1063.
 Gintl (W. F.), arsenhaltige Druckzeuge 229; Cloakenmassen 1148; Appreturmittel 1206; pseudomorphe Masse 1289.
 Girgensohn (L.), Albumin 1055.
 Gladstone und Tribe (A.), Elektrolyse von Kupferchlorid 130.
 Glover (J.), Glover-Thurm 1105.
 Gnehm (R.), Erweichungspunkt und Schmelzpunkt von Legierungen 46; Methyldiphenylamin 736.
 Godeffroy (R.), Cäsium 241; Glycerin 338; Reagens auf Cäsium 981; Glycerinprüfung 1006.
 Goebel (A.), Meteoreisen 1346.
 Göpner (C.), Chlorkalk 244.
 Goldenberg (H.), Benzolinderivate 514.
 Goldenberg, Acetessigäther 566; siehe Bonné (J.).
 Goldschmidt (G.), schwarzer Senf 920.
 Goldschmidt (H.), Erkennung der Theerfarbstoffe 1016.
 Goldstein (E.), Gasspectren 158.
 Goldstein, Nitrophenol 466.
 Golubeff (P.), siehe Borodin (A.).
 Golubew, Dinitroazobenzoësäure 773.
 Goppelsröder (L.), Zinnsalz 997.
 Gorceix (H.), Feldspath 1251; Eruptionsproducte 1315.
 Gorup-Besanez (E. F.), Leucin 851; Ostruthin 902; Beeren von *Ampelopsis hederacea* 914; Blut Leukämischer 929.
 Gosselin und Robin (A.), ammoniakalischer Harn 938.
 Gouvenain (de), Zinnstein 1242.
 Grabowski (J.), Dinaphtylmethan 446.
 Grabowsky (N.), Butylsulfosäure 673.
 Grabowsky (N.) und Saytzeff (A.), Schwefelderivate der primären Butylalkohole 344.
 Graebe (C.), Siedepunktsunterschied zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen 18; Diphenylenoxyd 407; Diphenylensulfid und -disulfid 410; Diphenylenmethan 413; Tolan 421; Phenanthren 424; Diphenyldisulfid 459; Reduction aromatischer Ketone 532; Chrysochimon 545; Methyldiphenylamin 736; Carbazolsynthese 766.
 Graham (J.), Bierbrauerei 1174.
 Gramp (Fr.), Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen 48.
 Grandeau (L.), siehe Fliche (P.).
 Grassi, Most 952.
 Greenish (Th.), Scammonium 923.
 Gréhant (N.) und Modrzejewski (E.), Blut, Hühnereiweiß 891.
 Grete (E. A.), Metabromtoluol 382; Metabromtoluolsulfosäure 680; Metabromtoluidin 753.
 Griefs (P.), Dinitrobenzoësäure 634; Nitrosoäthylanilin 732; Diazoamidverbindungen 772; Metaxybenzoësäure und Metadiamidodiphenylsäure 774; Schwefelharnstoffbenzoësäure 807; Benz kreatin 839; Hexamethyldiamidobenzoësäure 852.
 Griefsmayer, Hopfen 908.
 Grimaux (E.), Tribrompyrotranebenzoesäure 582; Uride der Brenztraubensäure 801; Oxamethancyanurat 832, Oxalylharnstoff 835.
 Grimaux, Bromoxaform 522.
 Grimshaw (H.), basisches Chlorcalcium 242.
 Grodzki (M.) und Krämer (G.), Allylalkohol 342.
 Groshans (J. A.), Natur der Elemente 9.
 Gros-Renaud, Chromoxydbeize 1208.
 Grofs (E. Z.), *Coptis trifolia* 914.
 Grote (A. v.) und Tollens (B.), Levulinsäure 604.
 Groth (P.), Speiskobalt 1234; Seebachit 1264.
 Groth (P.) und Bodewig (C.), Dibromnitrobenzole 376.
 Grotrian (O.), galvanische Leitungsfähigkeit von Schwefelsäure und Salzsäure 138; siehe Kohlrausch (F.).
 Grove, Morphinreaction 1023.
 Groves (C. E.), Aethylchlorid, Methylchlorid, Amylchlorid 330.
 Groves (T. B.), Jodkalium 340.
 Grubb (Th.), Spectralapparat 153.
 Grubenmann (U.), Dinitrobenzol 378; siehe Wurster (C.).
 Grützner (P.), Pepsin 1057.
 Gruner (L.), Steinkohlen 1187.
 Gruner (M. L.), Wärmecapazität von Eisen und Schlacken 1079.

- Gscheidlén (R.) und Traube (M.), Vermeidung von Schäumen 1059.
Guareschi (J.), Cymol 396; Benzylalkohol 452.
Gubler, Harnstoff 939.
Gümbel (C. W.), paläolithische Eruptivgesteine des Fichtelgebirges 1302.
Günsberg (R.), Ammoniaksodaproceß 1114.
Guérin (R.), Rosa rubiginosa 914.
Guerout (Aug.), Ausfluß von Flüssigkeiten in Capillarröhren 84; Kupferoxyd gegen Aether 276; Biegen von Glasröhren 1060; Deacon's Chlorproceß 1098.
Guhl, Morphinabscheidung 1022.
Guhrner (F.), Glasfärbung 1136.
Guichard (M.), Harze 921.
Gustavson (G.), doppelte Umsetzung auf trockenem Weg 47; Jodkohlenstoff 284; Tetrajodkohlenstoff 317; Aethylidenjodür 324.
Guthrie, Kryohydrate 41.
Guyard (A.), [H. Tamm], Salpeterbildung 221; Sulfuricine 1227; Arsen-schwefelnickel 1235; Salpeter 1278.
- Haarmann (G.), Melaphyre 1305.
Haarmann (W.), siehe Tiemann (Fr.).
Habermann (J.), Amylum und Paramylum 879; Luftbad 1062; siehe Hlasiwetz (H.).
Habermann (J.) und Weidel (H.), Wasser der Wiener Leitung 182, 1827.
Hagemann und Jörgensen, Fluorverbindungen für die Glasindustrie 1138.
Hagenbach (E.), Fluorescenz 155.
Hagenbach-Bischoff, Wasserluftpumpe 1060.
Hager (H.), Schwefelprüfung auf Arsen 976; flüssiger Storax 1039.
Hall (L. B.), Nitrosalicylsäure 640.
Haller (R.), Halloysit 1264.
Hamburg (N. P.), Arsenwasserstoff in Zimmerluft 230.
Hammarsten (O.), Milch 933.
Hampe (W.), Kupfer 992.
Hanbury (D.), Ngai-Campher 537; Pareira Brava 913.
Hankel (W.) thermoelektrische Eigenschaften symmetrischer Krystalle 123.
- Hannay (J. B.), Temperaturregulator 1063; Bestimmung des spec. Gewichts 1063.
Hardin (M. B.), Alaunquellen 1336.
Hardmann (E. T.), Seebeckenbildung 1312.
Hardy (E.), Einwirkung von Brom auf Alkohole 305.
Hargreaves (A. F.), Selbstentzündung von Holzkohlen 1185.
Harting (P.), Blitaröhre 1293.
Hartley (W. N.), Absorptionsspectren und Constitution von Salzlösungen 96; Bromide und Jodide des Kobalts 273.
Hartsen : Brandpils vom Mais 915.
Hartwig (F. C.), organische Thalliumverbindungen 500.
Hasenbach (W.), Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation 1102.
Hasenclever (R.), Deacon's Chlorproceß 1098.
Hatzfeld (A.), Holzconservirung 1198.
Hausmann (O.), Zinnober 285; Auflösen von Salzen 1097.
Hautefeuille (P.), siehe Troost (L.).
Hawes (G. W.), Spitzkeimer 905; Tschermakit 1255.
Hayduck (M.), Orthoamidoparasulfo-toluolsäure 701.
Hayes (D.), krystallinische Kieselsäure 235.
Hayes (S. D.), Vorkommen von Opium und Morphin 910; alkoholische Getränke 1048; Pulver 1119; Leim 1164.
Hecht (O.) und Strauß (J.), Hexylen 353.
Hehner (O.), siehe Angell (A.).
Heidenhain (J.), Zechsteingypse 1314.
Heim (A.), Verwitterung 1293; Felsenschliffe 1293.
Heintz (A.), Zuckergehalt der Rüben 1029.
Heintz (E.), Bismuthum nitricum 281.
Heintz (W.), Aceton gegen Ammoniak 523; Phosphorsäurebestimmung 975.
Helbing (K.), Benzolvorlauf 360; Erdharz 1190.
Hell (C.) und Lauber (E.), Crotonsäure 596.
Hell (C.) und Medinger (E.), Säuren im Rohpetroleum 626.
Hell (C.) und Wittekind (A.), Monobromisobuttersäureäthyläther 592; Tetramethylbernsteinsäure 622.

- Holland (A.) und Münster (E. B.), Erzlagerstätten 1295.
- Helmhacker (R.), Spinell 1247; Steinsalz 1283; Steinsalzbildung 1320.
- Hemilian (W.), Triphenylmethan 442; Diphenylmethylphenylmethan 445; Crotonsäuren 594.
- Henninger (A.), Erythrit und Glycol gegen Ameisensäure 306; Ameisensäure gegen mehratomige Alkohole 549, 550; siehe Bel (J. A. Le).
- Henry (L.), Alkoholjodide gegen flüssige Untersalpetersäure 219; Isopropylacetylen 318; Chloral 321; Chloracetin 322; Aetherderivate der Alkohole 328; Propylenchlorhydrin 335; Glycerinderivate 339; Allylverbindungen gegen unterbromige Säure 343; Propargyl 343; Diallylderivate 353; Dipropargylverbindungen 354; Chloral gegen Alkohole 509; Acroleindibromid 513; Schwefelcyankohlensäureäther 555; Chlorbrompropionsäuren 573; Lactid 576; Aethylglycoläurenitril 777.
- Hepp (E.), Diphenylmonochloräthan 416; Dichlordiphenyläthylen 419; Ditolyläthylen 434; Diphenyltrichlorquarten 434; Diäthylstilben 436; Hexamethylisostilben 446; Dinaphtylmonochloräthan und Dinaphtylstilben 448.
- Herman (W. Douglas), Phosphorkristalle 223.
- Herschel (A. S.), Wärmeleitung von Felsarten 74.
- Herwig (H.), Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers 75; galvanischer Leitungswiderstand 136; elektrischer Strom durch Eisen- und Stahlstäbe 136; Elektrizitätsleitung des Quecksilberdampfes 140.
- Hess (Ph.), Nitroglycerin 1007.
- Hesse (O.), Narceïn 865; Cinchona calisaya 866.
- Heumann (K.), Entschwefelung durch Kupfer 238; Kupferchlorür 274; Zinnob 285, 286; Verbindung von Schwefelquecksilber mit Kupferchlorür 287.
- Hilgard (E. W.), Schlammanalysen der Boden und Thone 962; Bodenarten 1140.
- Hilger (A.), Tellur und Selen gegen conc. Schwefelsäure 209; Amylnitril 352; öls. Quecksilber 629; Weintrauben 905; Harn nach Spargelgenuß 987; Analyse des Schwefelammoniumniederschlags 955; Stärkmehlgehalt der Kartoffeln 1031; Jod im Urin 1054; Leuchtgas aus Paraffinöl 1191; Buntkupfererz 1238; Feldspath 1251; Basalt 1311.
- Hilger (A.) und Gerichten (v.), selenige Säure, tellurige Säure 970.
- Hill (D.), Sodafabrikation 1112.
- Hillebrand (W. F.), Diabas 1303.
- Hiller (A.), Bakterien u. Fäulniß 1150.
- Hinmann (C. W.), Apparat zur Gasanalyse 1058.
- Hintze (C.), krystallographische Untersuchungen 1; Leadhillit 1282.
- Hintze (H.), siehe Jehn (C.).
- Hirne, siehe Dujardin-Baumetz.
- Hirschberg (A.), Milch 934.
- Hitchcock, siehe Austen (P. T.).
- Hittorf (W.), Elektrizitätsleitung der Gase 140.
- Hlasiwetz (H.) und Habermann (J.), Gentisin 901.
- Hlasiwetz (H.) und Weidel (H.), Peucedanin, Orosolon 901.
- Hodges, Juteaser 900, 1300; Thee 909; versteinertes Holz 1292; Seewasser 1320.
- Hoff (B.), Kaolin als Weinklärmittel 1178.
- Hoff (J. van't), Cyanessigsäurederivate 561; Malonsäure 578.
- Hoffmann (E.), Ferrum oxydatum saccharatum solubile 266.
- Hoffmann (H.), Fermentpilze 952.
- Hofmann (A. W.), Natriumdraht 241; Cörolignon 540; Synthese aromatischer Monamine 721; Methylanilin 729; Phenylendiamin 744; Tropäolumöl u. Lepidiumöl = α -Toluylsäurenitril 780; Nasturtiumöl = Phenylpropionsäurenitril 781; Löffelkrautöl, Butylsenföle 809; Crotonylsenföle 810; Diphenylguanidin 822; Ditolylguanidin 823; Destillation im Gasstrom 1059.
- Hofmann (J. G.), Spectroskop 152.
- Hofmeister (J.), conservirbares Eiweiß 1207.
- Hoh (Th.), Blitzspectrum 154.

- Hollefreund, Maischapparat 1179.
Holst (N. O.), Platincy anverbindungen 298.
Holz (A. L.), Auflösungsversuche an Stahlmagneten 144.
Homeyer (J.), Eucalyptusöl 918; siehe Faust (A.).
Honigmann (M.), Ammoniaksoda-proceß 1114.
Hoppe-Seyler (F.), Farbstoff aus Hämatin 935; Fettgehalt der Milch 1048; siehe Baumann (E.).
Horner (Ch.), Spectren der Phosphorsäure- u. Borsäureperlen 158; Fluorescenz 156.
Horsley (J.), Fettgehalt der Milch 1048; Butterprüfung 1050.
Horvath (A.), Filtriren 1061.
Houzeau (A.), Arsen u. Antimon 977.
How (H.), Kohlen 1189.
Howard (J. E.), Cinchona calisaya succirubra 910.
Howie (L.), Rhabarber, Senf, Curcuma 907.
Hubert, Holzconservirung 1199.
Hübner (H.), Bromphenol 462.
Hübner (H.) und Ebell (P.), Mononitrobenzonaphtylamide 761.
Hübner (H.) und Engelbrecht (A.), Parachloramidotoluole 753.
Hübner (H.) und Stöver (C.), Benzozonitrilide 741.
Hübner, siehe Richter.
Hüfner (G.), katalytische Wirkungen 46; Glycocholsäure 940; ungeformte Fermente 950; siehe Zeller (A.).
Hüfner, Harnstoffbestimmung 1052.
Hugh (M. Mac), Dinitrobenzanilid 742.
Hunt (St.), Schlammabsätze des Mississippi 86.
- Ilges (R.), Maischbrennapparat 1180.
Irby (J. R. M.) und Cabell (J. A.), Virginiatabak 908.
- Jack (W. E.), siehe Stock (W. F. K.).
Jackson (C. L.), Dibenzylselenid 496.
Jackson (J. R.), Saft der Agave americana 917.
Jacobsen (O.), höhere Homologe des Mesitylens 400.
- Jacquemin (E.), Pyrogallol 471; Baumwolle in wollenen oder seidenen Geweben 1031; künstliche Weinfärbung 1047; Gelbfärben der Wolle mit Chromsäure 1208; Färben mit Anilinfarben 1217.
Jäger (E.), Dithymyltrichloräthan 498.
Jaffé (M.), Verhalten des Paranitrotoluols im Thierorganismus 985.
Jannasch (P.), Paradimethylbenzol 387; Durol 394.
Jannasch (P.) u. Dieckmann (A.), Monobromparaxylol 387; Paraäthyltoluol 390; Parabromtoluylsäure 647.
Jannettas (Ed.), Wärmeleitung von Gesteinen 78; Sulfide 996.
Janovsky (J. V.), Gehlenit, Vesuvian 1257; Weichstein 1306.
Jassoy (L. W.), Prüfung des Chinins auf Morphin 1022.
Jean (F.), wolframs. Natron 283; molybdäns. Natron 284; Phosphorsäurebestimmung 978.
Jeanmaire (P.), vegetabilische Gespinnstfaser 1199.
Jehn (C.), Chloralhydrat 506; Pfeffermünzöl 918; Eisenoxydul 984.
Jehn (C.) und Hintze (H.), Aluminium 263.
Jenssen (F.), Paramidoorthosulfoluolsäure 688.
Jørgensen, siehe Hagemann.
Joffre (J.), Superphosphate gegen kohlens. Kalk 251.
John (K.), Graphit 1228; Beauxit 1246; Glimmer 1258; Grünerde 1269; Hornblendeandesit 1309, 1310; Augit-Hornblendeandesit 1310.
Johnson (G. St.), Eieralbumin 889.
Johnson (S. W.), organ. Elementaranalyse 1001.
Johnston (J. M.), Bestimmung des Schwefels im Roheisen 967.
Jolin (S.), Cerverbindungen 255.
Jolly (L.), siehe Paquelin.
Jolly (Ph.), Ausdehnungscoefficienten einiger Gase 29.
Jones (E. W. T.), Alaun im Brod 1050.
Joubert, Phosphorescenz des Phosphors, Schwefels und Arsens 147.
Joulin (L.), Elektrizitätserzeugung durch mechanische Ursachen 123.
Judge (J. F.), Sarsaparilla 917.
Juncker (G.), siehe Richters (E.).
Jundsill, Bitterstoffe im Bier 1048.

Jungfleisch, siehe Berthelot.
Junghann (G.), Krystallzonen 5.

Kachler (J.), Oxydation des Camphers 539.

Kade (R.), Dibenzyldisulfosäure 681.

Kämmerer (H.), Cadmiumkrystalle 276;
Hühnereiweiß 891; Jodkalium 946;
Calomel 947; Wasseruntersuchungen
964; Gasentwicklungsapparat 1059;
Ersatz für Wasserbäder 1062.

Kalischer (S.), japanische Legierungen 236.

Kalkowsky (E.), augithaltige Felsit-
porphyre 1301; Felsite, Pechsteine
1302.

Kanonnikow, Darstellung von Acetyl-
und von Butyrylchlorid 546.

Kanonnikow und Saytzeff (A.), se-
cundärer Butylalkohol 347.

Karsten (G.), Ostsee und Nordsee 1316.

Kehrer (F. A.), Milchcasein 931; erste
Kindernahrung 1159.

Keiser und Schmidt, Braunstein-
element 125.

Kekulé (A.), Orthojodtoluol 882; Or-
thokresol 476.

Keller (P.), Meteoriten 1348.

Kendrick (J. G. M.) und Dewar (J.),
Chinolin- und Pyridinbasen 947.

Kenngott (A.), Glimmer 1249; Bol
1264.

Kerckhoff (P. J. van), Werthigkeit 10.

Kern (S.), Condensation von Ammo-
niak und Chlor 1059.

Kerner (G.), Quellwasser der Frank-
furter Leitung 1324.

Kessel (Fr.), Aethyl-Methyl-Carbinol-
äther 351.

Kessler (F.), Spectroskopprismen 152.

Kick (F.), Schmiedeeisen 1087; Aetzen
von Eisen und Stahl 1090; Mehl
1164.

Kielmeyer (A.), Anilinschwarz 1218.

Kimball (J. P.), thonerdereicher Mag-
neteisenstein 1078.

Kingdon (F.), Brenner für Spectral-
analyse 152.

Kinkeldey, Granit 1297.

Kinsgett (Chas. T.), Ozonbildung 188.

Kirpitschhof, siehe Mendelejeff
(D.).

Klein (C.), Epidot 1256.

Klemm (H.), Babingtonit 1256; Topas
1270.

Klimenko (E.), Dichlorpropionsäure-
äther 572.

Klocke (F.), Eisenkies 1286; Orthoklas
1249; Flußspath 1283.

Klusemann (O.), Phenylloxaminsäure
848.

Knabe (P.), Graphit 1228.

Knösel (Th.), Jodthallium 279.

Knop (A.), Hornstein 1244; Oolithe
1294.

Knop (W.), Analyse von Ackerboden
962; Nilabsatz 1823.

Knowles (F. C.), Umwandlung von
Roheisen in Schmiedeeisen und Stahl
1085.

Kobell (F. v.), Chrysotil, Antigorit,
Marmolit 1259.

Koenigs (W.), Aethylendisulfonsäure
672.

Körner (W.), isomere Benzolderivate
371; Dichlorbenzol 372; Dibromnitr-
anilin 728.

Körner (W.) und Corbetta (P.), Phlo-
retinsäure 654.

Köthe (G.), Chromgrün 1209.

Kohlrausch (F.), Wirkung der Pola-
risation auf alternirende Ströme 128.

Kohlrausch (F.) und Grotrian (O.),
galvanisches Leistungsvermögen der
Salpetersäure und der Chloride der
Alkalien und alkalischen Erden 129.

Kohlrausch (O.), Einfluß von Rho-
danammonium aufs Pflanzenwachs-
thum 897.

Kokscharow (N. v.), Kupferkies 1237;
Titaneisen 1270; Skorodit 1275; Ara-
gonit 1276.

Kolb (S.), Bestimmung der kälischen
Phosphorsäure in Superphosphaten
974.

Kolb (M. J.), Calciumsuperphosphat-
bildung 251.

Kolbe (H.), Salicylsäure und Paraoxy-
benzoesäure 637, 639.

Konrad (M.), Strychnin 875.

Koosen (J. H.), constante Kette 123.

Kopp (Ad.), Eisenbestimmung 983.

Kopp (A.), siehe Nölting (E.).

Koppe, Nullpunkt der Wärme 62.

Koppmayer (M.), Manganbestimmung
988; Bessemerstahl 1088.

Kottal (F.), Orthoklas 1249.

- Krämer (G.), Oxydation des Isobutylalkohols 845; siehe Grodzki (M.).
 Krafft (F.), Phenylsulfid 458.
 Kramers (J. G.), Metachlorphenol 460; Metachlorphenolsulfosäuren 709.
 Krause (G.), Mohn 911; Kaliumbestimmung 978; Traubenzucker in der Rübe 1027; Bittersalz 1281.
 Krause (O.), Tabakrauch 908.
 Kraut (K.), Dissociation von Gyps 108; Potasche aus Wolle 1111.
 Kretschmar (P.) und Salomon (F.), Acetylurethan 792.
 Kriechbaumer (A.), siehe Erlenmeyer (E.).
 Kruis (K.), Anilinschwarz 1217.
 Kubicki, Bitterstoffe im Bier 1048; Bierprüfung 1174.
 Künzel (C.), chlorhaltige Metalle 1095.
 Künzel, Phosphorbronze 1077.
 Kuhlmann (F.), Stickoxyd 214; Mangandrückstände 271; Glover-Thurm 1104.
 Kullhem (H. A.), Isononylsäure 623; Isononylamid 851.
 Kundt (A.), temporärer Dichroismus durch Zug 151; Absorption und Dispersion von Mischungen 161.
 Kunheim, Lawing'sche Masse 1193.
 Kurbatow (Ap.), Weihrauch, Calmusöl 919; siehe Beilstein (F.).
 Kurtz (C. M.), Borsäuregewinnung 1108.
 Kurz (A.), spec. Wärme der Luft 67.
 Laborde (E.), Zucker 883.
 Ladenburg (A.), Constitution des Benzols 360; Pentachlorbenzol 372; Brombenzol 374; Mesitylen 391; Identität der Phenole 457; Silicoessigsäure und dgl. 498; Siliciumphenylverbindungen 498; Siliciumtolylchlorür 499; Quecksilbertolyle 502.
 Laffitte, Appretur mit Gummi 1207.
 Lagermarck (H.), Jodbromäthylen 324.
 Lagrange (P.), Kupferbestimmung 995; Fehling'sche Kupferlösung 1030; Reinigung von Zuckersäften 1169.
 Lailier (A.), Harn 939.
 Lalande (F. de), Purpurin 486.
 Lallemand (A.), Beleuchtung opaker Körper 146.
 Landerer (X.), Schnee 182; Eisensäuerling 1385.
 Landrin (E.), Gombofaser 1202; Erhärtung des gebrannten Gypses 1125.
 Lang (V. v.), Brechung der Luft 150; Glycerinkrystalle 838.
 Langbein (G.), Kupferjodür zur Darstellung von Jodkalium 239.
 Lange (A.), Aluminiumlegierung 1077.
 Lasarenko, Ceten 857.
 Lasaulx (A. v.), Faserquarz 1244; Ardennit oder Dewalquit 1270; Bitterspath 1290; Hemithrène 1298.
 Laspeyres (H.), Antimonkrystalle 281; Thermostaten 1062; Schillerquarze 1243; Amethyst 1244.
 Latschinoff (P.), siehe Sokoloff (N.).
 Laubenheimer (A.), Chlornitrobenzol 372; Dichlornitrobenzol gegen alkoholische Kalilauge 373.
 Lauber (E.), Anilingrau 1220; Färben mit künstlichem Alizarin 1221; siehe Hell (C.).
 Laurent (J.), siehe Favre (P. A.).
 Laurent (L.), Saccharimeter 166.
 Lea (C.), Verbindung von Chlorsilber mit Jodsilber 292.
 Lea (M. Carey), Einfluss der Farbe auf die Reducirbarkeit durch Licht 170.
 Lecco (M. T.), Toluidinsulfosäuren 685; Toluidine 747; Azodinaphtyldiamin 773; siehe Meyer (V.).
 Lechartier (G.) und Bellamy (F.), Gährung der Früchte 950.
 Lechartier, Entkletten der Wolle 1204.
 Ledieu (A.), mechanische Erklärung der chem. u. physikal. Eigenschaften 9; Stofs u. Atomschwingungen 62; Wärmecapazität u. Elemente 63.
 Ledoux (A. R.), siehe Biedermann (R.).
 Leeboddy (J. R.), Kaffee u. Cichorie 1042.
 Leeds (A. R.), Alizarin als Indicator 958.
 Leeds (R.), Reinigung von Quecksilber 285.
 Leeds, Dissociation wässeriger Lösungen von Ammoniaksalzen 100.
 Leffler, Allophit 1268.
 Lefort (J.), Fäulnis u. Calciumphosphat 1151.
 Lehmann (E.), Amygdalin 887; Laurocerasin 888; Amygdalin, Laurocerasin 911.
 Lehmann (J.), Ettringit 1282; Einschlüsse 1294.
 Leithner, kupferhaltiges Eisen 1079.

- Lemström (S.), Nordlichter 154.
 Lepsius, Seebachit 1264.
 Lermontoff (Julie), Sulfoeyanmethylen 300; Aethylamin u. Triäthylamin gegen Methylenjodid 720; Anilin gegen Methylenjodid 733.
 Lescoeur (H.), Kalium- u. Natrium-Quadrisulfat 240; Triacetate der Alkalien 558.
 Lesseps (F. v.), Bitterseen 1821.
 Lethaby (H.), Desinfectionsmittel 1151.
 Lettenmayer (Th.) und Liebermann (C.), Huminsäure 897.
 Letts (E. A.), bromwasserstoffs. Methylthetin 560.
 Leuchs, Zinkküpe 1215.
 Ley (N.) und Popoff (A.), Oxydation der Pseudopropoxyessigsäure 547.
 Liebermann (C.), Chrysen 442; Phenol gegen salpetrige Säure 454; Anthrachinonsulfosäure 719; Xylindrin 925; siehe Lettenmayer (Th.).
 Liebermann (C.) und Dittler (A.), Nitroacetnaphthalide 759.
 Liebermann (C.) und Troschke (H.), Orcin 480.
 Liebreich (O.), Chloralhydrat 506.
 Lill (M. v.), Polyhalit 1281.
 Limpricht (H.), Derivate der Amidotoluolsulfosäuren 685.
 Limpricht (H.) und Berndsen, Amido- u. Brombenzolsulfosäuren 675.
 Limpricht (H.) und Cunerth (O.), Nitrotoluidin 754.
 Lindström (G.), Koproolithenkalk 1814.
 Linnemann (E.), Allylalkohol in Propylalkohol 841; Acroleindibromid 513; Acrylsäure 584.
 Lippmann (E.), jods. Quecksilber 218; Aethyldiacetsäure 568; Aethenyldiphenyldiamin 787.
 List (K.), Ammoniaksodaproceß 1114.
 Liversidge (A.), Fluorbestimmung 971; wasserhaltiges Nickel-Magnesiumsilicat 1260.
 Ljubavin (N.), Ammoniakverbindungen des Valerals 513.
 Locher (J.), siehe Meyer (V.).
 Lockyer (J. N.), Absorptionsspectren von Dämpfen 162; Abhängigkeit der Spectralerscheinung von der Molekularstruktur 163.
 Lockyer (J. N.) und Robert (W. C.), Legirungen 958.
 Löseke (A. v.), Ozongehalt der Atmosphäre 189.
 Löw (O.), Wheelerit 1284.
 Löwe (J.), Darstellung von reinem Wasserstoff 180, von Sauerstoff 181; Catechusäure und Catechugerbäure 668.
 Löwit (M.), Fettgehalt der Milch 1048.
 Loiseau (D.), siehe Boivin (E.).
 Lorenz (F. C.), Stilben 420; Metatoluidinsulfosäuren 699; Metatoluidin 747; Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin 750; Bestimmung von Toluidinen 1016.
 Lorin (M.), Glycodiformin 550; Glycol 322.
 Lossen (K. A.), Granit 1297.
 Lossen (W.) und Rotermund (H.), sog. Carbamide 797.
 Loughridge (R. H.), Bodenanalysen 962; Schlämmanalyse von Böden 1149; Einwirkung von Salzsäure auf Böden 1140.
 Lovett (W. J.), Wasserluftpumpe 1066.
 Lubarsch (O.), Fluorescenz 156.
 Lucas (F.), kleine Bewegungen 60.
 Lucas (R.), Anthracenbestimmung 1013.
 Luce und Rozan, Pattinsoniren 1067.
 Luck (E.), Untersalpetersäure und phosphors. Magnesia 220; Anthracenbestimmung 1014.
 Ludwig (E.), Jordanit 1239; Albit 1250; Glimmer 1258; Ludwigit 1278.
 Lundquist, Wärmeleitungsvermögen von Flüssigkeiten 76.
 Lunge (G.), Sodafabriken 1111.
 Lupton (S.), Kupferchlorür 275; Indigoschwefelsäure 717.
 Lussy (R.), Toluylendiaminderivate 755.
 Lyte (F. M.), Bleibestimmung 996.
 Macadam (St.), Milch 982.
 Macagno (J.), Einfluß des Lichts auf die Vegetation 895; Phosphorsäurebestimmung 973; Traubenzuckerbestimmung 1027; Most 1179.
 Macaluso (D.), Polarisation durch Chlor und Wasserstoff 126.
 Macivor (E.), Jod und Schwefel 211; Phosphorsulfobromid 225; Arsen-trifluorid 280; Antimontribromid 230; Antimonjodid 281; Wismuthbromid 281.

- Macivor (R. W. E.), Dufrenoy'sit 1241.
 Mackie (S. J.), Schiefsbaumwolle 1123.
 Madan (H. G.), Spectralapparat 152.
 Mager (E.), siehe Fittig (R.).
 Malasses (L.) und Picard (P.), Blut in der Milz 929.
 Mallet (J. W.), Büffelknochen 928.
 Mallet (R.), spec. Gewicht 12.
 Maly (R.), Magensaftsäure 926.
 Marchand (E.), chem. Intensität des Sonnenlichts 167; Passyit 1245.
 Margueritte, Reinigung von Zuckersäften 1169.
 Marié-Davy (H.), Kalk 982.
 Marignac (C.), gleichzeitige Diffusion von Salzen 37; Beryllium-Platinchlorid 253.
 Marismas (Las), Quecksilberluftpumpe 1061.
 Martenson (J.), Lackmusextract 1216.
 Martin (E.), Vorgänge in der galvanischen Kette 124.
 Martin und Delamotte, Vernickeln 1094.
 Martindale (W.), Jaborandi 912.
 Marvine (A. P.), siehe Silliman (B.).
 Marx, Cörolignon 1221.
 Mascart, Brechung des Wassers, der Gase 148; Dispersion von Gasen 149.
 Maschke, Hämatoxylin 925.
 Maskelyne (N. Story-), Krystallform des Phosphors 223; Brookit u. Asmanit 1242.
 Maskelyne (St.) und Flight, Lankarkit, Caledonit 1279.
 Massalski, Chlorbrompropionsäuren 578.
 Mathias (C.), siehe Michaelis (A.).
 Mathieu (E.) und Urbain (V.), Blutgase 929; Gerinnung des Blutes 929.
 Mattison (R. V.), Pankreatin 945.
 Maumené (E. J.), übermangans. Kali 270; Rohrzucker 882; Metalloxyde 959; Gerbstoffbestimmung in Weinen 1046; Gashydrometer 1058; Zuckerfabrikation 1172.
 Maxwell-Lyte (F.) und Wallace (W.), Kalium- u. Natriumbestimmung 980.
 Mayençon und Bergeret, Blei gegen Wasser 277; Unterscheidung des Arsens von Antimon 976.
 Mayer (A.), Ammoniakaufnahme durch Pflanzen 892.
 Mayer (Adolf), Alkoholgährung 948.
 Meader (J. B.), Wismuthglanz 1286.
 Mebus (A.), neutrales u. saures kohlen. Kali 979.
 Medinger (E.), siehe Hell (C.).
 Meer (E. ter), Dimethoxyphenylmethan, Dioxyphenyltrichloräthan 489.
 Méhu (C.), Wismuth 1070.
 Meidinger (H.), Galvanoplastik 1092.
 Meilly (F.), Itaconsäure 607; Aconsäure 609.
 Meister (O.), Seifenuntersuchung 1011.
 Meldola (R.), siehe Tommasi (D.).
 Meldola (R.) und Tommasi (D.), Trichloracetylharnstoff 799.
 Melsens, Ersatz für Thierkohle 1172.
 Mendelejeff (D.), Natur der Elemente 9; Gase 28, 29; Quecksilberluftpumpe 1060.
 Mendelejeff (D.) und Kirpitschov, Zusammendrückbarkeit der Luft 28.
 Mène (Ch.), Fleisch 981; Malz, Bier, Wein 1178.
 Menschutkin (N.), Parabansäure und Homologe 885; Salze der Parabansäure 886; oxalurs. Kalium 887; Dimethyloxalursäure- u. Aethylsuccinursäureamid 889; oxalurs. u. parabans. Salze 1056.
 Mercadante (M.), Wirkung der Gerbsäure 897.
 Merget (A.), Thermodiffusion u. Diffusionsstrom von trockener zu feuchter Luft im Pflanzenorganismus 32.
 Merklen (L.), Milchprüfung 1049.
 Mermet (A.), Chlorentwicklung in der Kälte 209; siehe Delachanal (B.).
 Merrick (J.), Blei u. Zinn gegen Terpentinöl 279.
 Merrick (J. M.), Wasserversatz zu Milch 1049.
 Meunier (St.), Troilitformel 1341.
 Meunier-Dollfus (Ch.), siehe Scheurer-Kestner (A.).
 Meyer (E. v.), unvollkommene Verbrennung von Gasen u. Gasgemischen 49; Acrolein 512.
 Meyer (L.), Düngersalz 1110.
 Meyer (O. E.), Ausflusgeschwindigkeit des Wassers 35; Fortpflanzung des Drucks u. Strömung des Wassers 36; Theorie der elastischen Nachwirkung 45.
 Meyer (V.), Nitroverbindungen der Fettreihe 807; Aethylnitrolsäure 807;

- Nitroform 817; Dibromnitroäthan 880; Dibrombenzole 875.
- Meyer (V.) und Dulk (L.), Chloralhydrat 508.
- Meyer (V.) und Lecco (M.), Werthigkeit des Stickstoffs 10.
- Meyer (V.) und Locher (J.), Nitrosäuren 308; Pseudonitrole 310, 312; Diagnose primärer, secundärer u. tertiärer Alkohole 311.
- Meyer (V.) und Nölting (E.), Brombenzolsulfosäure u. -disulfosäure 677.
- Meyer (V.) und Tscherniak (J.), Bromnitropropane 314.
- Meyer und (V.) und Wurster (C.), Bromnitroanilin 728.
- Michaelis (A.), Phenylphosphin 853.
- Michaelis (A.) und Ananoff (J.), phosphorige Säure 226; phosphenylige Säure 856.
- Michaelis (A.) und Mathias (C.), Phosphenylsäure 855.
- Michaelis (A.) u. Schifferdecker (O.), Dissociation des Vier- und des Zweifach-Chlorschwefels 109.
- Michaelis (A.) und Schumann (O.), Bleikammerkrystalle 201.
- Michaelis (A.) und Wagner (O.), Aethoxyl-Thionylchlorür 199.
- Michler (W.), Aether der Mercaptane 548; Diazoxy- u. Isodiazoxybenzoesäure 771.
- Mielck (B.), siehe Fittig (R.).
- Mielck (W. H.), siehe Fittig (R.).
- Miescher (F.), Samenfäden des Lachses 941.
- Miller (A. W.), Bienenwachs 942.
- Miller (W. H.), Quarz 1243; Eis 1246; Anhydrit 1280.
- Millot (A.), Zurückgehen der Superphosphate 1146; Phosphate von Eisen u. Aluminium 269.
- Milne (J. M.), Fruchtzucker im Rohrzucker 1027.
- Minard, Gold 1230.
- Misiagiewicz (J.), Reinigung der Zuckersäfte 1167.
- Mitchell (Ch. L.), Veratrum viride 912.
- Mitscherlich (A.), Verbrennungspunkt 59.
- Mixter (W. G.), Natriumessigäther gegen Isobutyljodid 562; Aethyldiacetsäure 563.
- M'Murtrie (W.), Excremente von Fledermäusen 943.
- Modrzejewski (E.), siehe Gréhan (N.).
- Möhl (H.), Plagioklasenamesit 1311; Basalte 1311.
- Mohr (Fr.), Dissociation 110; Alkoholgährung 949; Mineralsäuren im Essig 1010.
- Moissan (H.), siehe Dehéran (P. P.).
- Moncel (Th. du), elektrische Leitungsfähigkeit verschiedener Höher 187.
- Monier (E.), Zuckerkohle 284; oxala Kalk 571.
- Montefiori-Levy (G.), Phosphorbronze 1077.
- Montgolfier (J. de), Drehungsvermögen von Campherlösungen 166.
- Montucci, eisenhaltiges Messing 1078.
- Moore (J. B.), Extract der Paullinia sorbilis 916.
- Moore (S. W.), conservirtes Fleisch 1156.
- Morat, siehe Dastre.
- Morawski (T.), Oxycitraconsäure, Citraweinsäure 610.
- Morgan (Th. M.), Thermometer 62.
- Morin (H.), Bronzen 1076; Legirung von Platin u. Iridium 1065.
- Moritz (J.), Alkoholgährung 948.
- Morrell (T. T.), Eisenbestimmung 983; Manganbestimmung 988.
- Morse (H.), Benzoylamidophenole 768.
- Morton (E. H.), Silicium im Roheisen 1080.
- Morton (H.), Fluorescenz- u. Absorptionsspectren des Chrysens 160.
- Moss (J.), Pfeffermünzöl 918.
- Moutier (J.), Dämpfe, Gase 28; Capillarerscheinungen 34; Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Metallen 112.
- Müller (A.), Indigobestimmung 1019.
- Müller (Fr. C. G.), Diffusion von Gasen durch Seifenblasen 32; Polarisation einiger Metalle 127.
- Müller (H.), siehe Faust (A.).
- Müller (J. J.), spec. Wärme gesättigter Dämpfe 67.
- Müller (J.), Safran 907; Brenscatechin im Harn 938.
- Müller (W.), Oxyde 959.
- Münch (R.), Amylenhydrat 351; secundärer Heptylalkohol 356; Diisopropylketon 531; Isobutyramid 850.
- Muenke (R.), Universalbrenner, Verbrennungsöfen 1061.

- Münster (E. B.), siehe Holland (A.).
Müntz (A.), Pilze 914.
Muir (M. P.), Kauri-Gummi 928.
Muir (P.), Ueberbromsäure 210.
Mulder (E.), Circularpolarisation, Gesetz der multiplen Drehungen 165; Cyanamid 788.
Mulder (E.) und Smit (J. A. Roorda), Cyanamid 785.
Mundelius, Methylanilinsulfosäure 684.
Munroe (H. S.), japanische Kohlen 1188.
Muntz und Ramspacher, Tanninbestimmung 1036.
Murchison (Ch.), Leber 940.
Murphy (M.), Knochenkohle 1171.
Murphy (P.), Meteorit 1349.
Murtrie (M.), Gerbsäuregehalt von Hölzern 905.
Musculus, lösliche Stärke 881; Harnstoff 1052.
Mylius (E.), Bürettenverschluss 1059.
- Nadler (G.), Morphin 866; Morphinreactionen 1028.
Nägeli (W.), Stärke 878.
Nativelle (C. A.), Digitalisstoffe 876.
Nauckhoff (G.), Eisenblöcke 1846.
Naumann (Alex.), Werthigkeit 10; Siedepunkte metamerer Körper 15; Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt 17; Zersetzung u. Rückbildung wasserhaltiger Salze insbesondere des Kupfervitriols 105.
Naumann (C. F.), Felsenschliffe 1298.
Neison (E.), Sebacinsäure 625; Ricinusöl 920.
Neison (E.) u. Bayne (J.), Ipomäinsäure, Sebacinsäure 625.
Neminarz (E. F.), Glimmer 1258; Klinochlor 1267.
Nencki (M.), Aldehyd gegen Amide 504; Sulfoharnstoffoxalsäureäther 804; Guanamin 817; Harnfarbstoffe 884; Pankreasverdauung 985.
Nefzler (J.), Räuchern von Fleischwaren 1155.
Nichols (E. P.), Vanilleextract 916.
Nicholson (E.), Kohlensäure 978; Umwandlung schwefels. Alkalien in Chlormetalle 980.
Nicholson (H. A.), fossiles Holz 1292.
- Nicklès, Unterscheidung des Berlinerblaus von Indigo u. Anilinblau 1019.
Niederstadt (B.), Phosphorit 1271.
Nietzki (R.), Dillöl 919; Wurzelöl der Spiraea ulmaria 920.
Nilson (L. F.), Verarbeitung von Se-lenschlamm 207; selenigs. Salze 208.
Nitsche (Fr.), Glycerin 388.
Nivoit, Kalkphosphate 1272.
Nölting (E.), siehe Meyer (V.); siehe Wurster (C.).
Nölting (E.) und Kopp (A.), Kawawurzel 912.
Norblad (A.), Gasentwicklungsapparat 1059.
Nordenskiöld (A. E.), Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform 8; Cerit 1260; kosmischer Staub 1341.
Nordström (T.), Cerit 1261.
Nowak (J.), siehe Romich; siehe Seegen (J.).
- Obermayer (A.), Ausbreitung conc. Lösungen von Anilinfarben auf Wasser 38.
Ochsenius, Steinsalz 1291.
Oechsner (W.) und Pabst (A.), Aceton gegen Ammoniak 528.
Ogilvie (T. R.), Phosphorsäurebestimmung 975; conservirtes Fleisch 1155.
Oglialoro (A.), Chloral gegen Brom 508, gegen Allylalkohol 508.
Onimus, elektrocapillare Erscheinungen durch eine Eiweisschicht 131.
Oppenheim (A.) und Pfaff (S.), Tereben 399; Natriumessigäther gegen Chloroform 568; Quecksilberacetanilid 748.
Oppenheim (A.) und Salzmann (M.), Glycerin 388.
Orme (T.), Verbindung von Chlorsilber mit Jodsilber 298.
Osten (A.), Mononitrodiphenyl 405; Monhydroxyldiphenyl 485; Amidodiphenyl 768.
Osterland (C.), Malonsäure 578.
Ostermayer (E.), Phenanthren 424; Dibromphenanthrenchinon 544; Diphenylsäureäthyläther, Dibromdiphenylsäure 665.
O'Sullivan (C.), Stärke, Dextrin 880; Maltose 884.

- Ott (A.), Safranin 765; Ozon 1096; Fleischextract 1156; condensirte Milch 1158; Backpulver 1164; Mercapto-säurefarben 1217; künstliches Alizarin 1221.
- Oudemans (A. C.), Carpen 393; Chinin 867.
- Oudemans (A. C. jr.), Methanthren 430.
- Outerbridge (A. E.), Legirungen 958.
- Paalzow (A.), Flüssigkeitsketten 125.
- Pabst (A.), siehe Oechsner (W.).
- Pagel, Nitrosulfotoluolsäure 693; Orthotoluidinsulfosäure 700.
- Pahl (C. N.), pyrophosphor. Salze 225.
- Papasogli (G.), Naphtylamin 757.
- Papillon (F.), Blut 928.
- Paquelin und Jolly (L.), Eisen im Blute 930.
- Parkes (E. A.), Alkoholgenuss 945.
- Parry (J.), Phosphor im Eisen 985; Kohlenstoff im Roheisen 985; Mangan im Spiegeleisen 987; Gase im Eisen 1082, in Koks 1083.
- Paschutin (V.), Verdauungsfermente 1057.
- Pasteur (L.), ammoniakalischer Harn 939; Alkoholgährung 949; neue Braumethode 1174.
- Paternò (E.), Cymol 395; Darstellung von Essigäther und von Aethyljodid 548; siehe Pisati (G.).
- Paternò (E.) und Fileti, Nitrocuminsäure 655.
- Pattinson (J.), Chlorkalk 243.
- Päulet, Holzconservirung 1199.
- Pavesi (A.) und Rotondi (E.), Löslichkeit des Kalks 242; Parabuxin 908; Reiskeime 921; Gerbsäurebestimmung 1036; Säuren im Wein, Most, Milch u. s. w. 1045; Granit 1297; Vesuviasche 1318.
- Pavy (E.), Backsteine 1132.
- Pawlow, Dimethylisobutylcarbinol 355.
- Paykull (S. R.), Raut 1265.
- Peake (A.), Salpetersäure gegen Licht 221.
- Pechmann (H. v.), Dinitrokresol 479; Paramidometasulfotoluolsäure 694.
- Peitzsch (B.), Schwefelharnstoff 805.
- Peligot (E.), krystallisirtes Glas 1135.
- Pellet (H.), Silbernitrat gegen Wasserstoff 290; siehe Champion (P.).
- Pelloggio, siehe Perugnatelli.
- Peltz (A.), Schellacklösung 1197.
- Perkin (W. H.), Monobromalizarin 485.
- Perret, Bestimmung des Chinins in Chinarinden 1021.
- Personne (J.), Chloral 507; Eiweiß gegen Chloral 891.
- Persoz (J.), Bleichen von Wollege weben 1205; Ueberbeschwerung der Seide 1206.
- Perugnatelli und Pelloggio, Gypsbildung 250.
- Petersen (Th.), Constitution der Benzolkörper 361; Andesin 1251; Desmin 1265.
- Petrieff (W.), Dibrom- und Dioxy-malonsäure 579.
- Pettersson (O.), Molekularvolumen von isomorphen Salzen 11.
- Pfaff (S.), siehe Oppenheim (A.).
- Pfaundler (L.), Dissociation 110.
- Pfeiffer (O.), Einfluss des Kochsalzes auf Thiere 924.
- Pfund (P.), Schnellessigfabrikation 1182.
- Philippi (O.) und Tollens (B.), α -Dibrompropionsäure 573.
- Phillips (J. A.), Grubenwasser 1332.
- Phillips (W. C.), Pepsin-Weine und Elixire 945.
- Phipson (T. L.), molybdäns. Ammoniak gegen Sonnenlicht 167; Eisenssesquisulfid 266; übermangans. Kali 269; Silber 289; Chrysenin 766; Concrement 940; Thallium 996.
- Picard (P.), Eisengehalt des Blutes und der Milz 928; siehe Malassez (L.).
- Piccard (J.), Phloroglucinanhydrid 474; Chrysin 475; Anthrachinon 541.
- Piccini (Aug.), Napfarkometer 12.
- Pick (R.), Amylnitrit 352.
- Pierre (Js.), Blei gegen Wasser 278.
- Pierre (Js.) und Puchot (Ed.), Schwefelsäuredihydrat 200.
- Piesse (C. H.), Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin 279; Silicium und Graphit im Gusseisen 986.
- Pinchon, Faserstoffe 1031.
- Pinner (A.), Aldehyd gegen Brom 503; Acrylsäure 584; Acrylmilchsäure 586; Chlorangelactinsäure 607.
- Pisani (F.), Meteoriten 1344.
- Pisati (G.), Ausdehnungscoefficient des geschmolzenen Schwefels, Schmelz-

- punkt und spec. Gewicht des krystallisierten 192.
- Pisati (P.) und Paternò (E.), spec. Gewicht des Benzols 360; Cumol 389; Cymole 396.
- Pissis (A.), spezifische Wärme 63.
- Planitz (H. v. d.), Blei-Antimonlegierungen gegen Salzsäure 237.
- Planta (A. v.) siehe Erlenmeyer (E.).
- Plascuda (H.), Benzoylbenzoesäuren 666.
- Plascuda (H.) und Zincke (Th.), Dinitrobenzyltoluole 421; Nitroderivate des Tolyphenylketons 585; Dinitrobenzoylbenzoesäure 667; Benzyltoluoldisulfosäure 681.
- Plateau (J.), Flüssigkeiten 33.
- Poehl (A.), Glucose 881.
- Polk (G.), Hypophosphite 224; phosphors. Eisen 268.
- Pollacci (E.), Gypsbildung 250; Phenolreactionen 1015.
- Ponomareff (J.), Persulfocyanäure 801; Schwefelharnstoff und Silberharnstoff 803.
- Popoff (A.), siehe Ley (N.).
- Popovits (A.), Glimmer 1258.
- Post (J.), Constitution substituierter Phenole 460; Dinitrosulfphenol 709.
- Post (J.) und Brackebusch (F.), Dijod- und Dibromnitrophenol 463; Nitrophenol 466; substituierte Phenolsulfosäuren 707.
- Postans (A.), amorpher Phosphor 224.
- Potilisin (A.), gegenseitige Verdrängung der Haloide 48.
- Pott (R.), Einfluss des Kochsalzes auf Thiere 924.
- Pouchet (A. G.), Paraffinsäure 357; Analyse von Industrieproducten 961.
- Power (F. B.), Harz aus Podophyllum 922; siehe Brunton (T. L.).
- Poynting (J. M.), siehe Smith (W.).
- Prat, Bleipikrat zur Füllung von Zündhütchen 1124.
- Prazmowski, für chem. wirksame Strahlen achromatisches Objectiv 166.
- Prevost (E. W.), siehe Armstrong (H. E.).
- Prillieux (E.), Gummibildung 895; Neottia Nidus avis 914.
- Prime (Fr.), Amalgamation von Silbererzen 1064.
- Pringsheim, Chlorophyll 160.
- Priwoznik (E.), schwefels. Ammoniak 213; Entschwefelung durch Kupfer 238.
- Procter (H. R.), Gallussäure 644; Gerbesäurebestimmung 1037.
- Procter (R.), Wagen 954.
- Proskauer (B.), Selencyanäthylen 302.
- Prud'homme (M.), Gerbstoffbestimmung 1034.
- Puchot (Ed.), siehe Pierre (Ja.).
- Puluj (J.), Luftreibung 33.
- Puschl (C.), Körperwärme und Aetherdichte 59.
- Puschl (K.), spec. Wärme des Kohlenstoffs 63.
- Quinke (G.), durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleicher Elektroden in eine Flüssigkeit entstehende Ströme 123; optisches Verhalten von Metallen 150.
- Raab (L.), siehe Vogel (A.).
- Rabs (J.), Gaslampe 1062; Löthrohr 1062.
- Rabuteau, Jaborandi 912; freie Säuren im Magensaft 1057.
- Radau (R.), Schwefelindustrie 1102.
- Radominski (F.), Kararfeit 1273.
- Radulocoitsch (W.), Ozonbildung 187.
- Radziejewski (S.) und Salkowski (E.), Verdauung 926.
- Radziszewski (Br.), Phenylbromäthyl 389; Allylbenzol 393; Diphenyläthan 416; Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ 435; secundärer Aethylbenzolalkohol 452; benzoës. Baryum gegen Schwefel 681.
- Rammelsberg (C.), Heteromorphie von Schwefel, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen 7; Isomorphismus von Schwefel und Selen, spec. Gew. und Löslichkeit der vier Selenmodifikationen 206; Glühproduct von salpeters. Baryt 253; Titan 280; Bestimmung von Jod neben Chlor 971; Arsenbestimmung 976; Schwefelblei 996; Mineralchemie 1227.
- Ramsay (W.), Wasserstoffsupsulfid 193.
- Ramapacher, siehe Muntz.
- Raoult (F. M.), Absorption des Ammo-

- niaks durch Salzlösungen 48; Sieden von Schwefelsäure 200.
- Rath (G. vom), Graphit 1228; Kupfer 1229; Kupferkies 1237; Rutil und Eisenglanz 1242; Tridymit 1242; Quarz 1248; Amethyst 1248; Wollastonit 1248; Hypersthen 1248; Olivin 1249; Albit 1250; Plagioklas 1252; Anorthit 1255; Cordierit 1256; Orthit 1257; Desmin, Stilbit, Foresit, Pollux 1265; Kalkspath 1276; Serpentin, Fassait 1289; siehe Reusch (F. E.).
- Raulin, Entkletten der Wolle 1204.
- Read (A. M.), Phenol 457.
- Reboul (E.), Chlorbrompropylene 334; Normalpropylglycol 336.
- Regnon (der P. de), Passivität des Eisens 129.
- Rehs (G.), Dinitrobenzol 378; siehe Salkowski (H.).
- Reichardt (E.), Aequivalent- und Atomgewichte 9; jodsaurer Kalk 249; Platin 294; Harnbestandtheil 938; alkoholische Gährung des Milchsuckers 950; Brom zur Analyse 956; Thonerdebestimmung 982; Filter von gesponnenem Glas 1138; Porphyr 1301; Wasser 1326.
- Remington (J. P.), Extrahiren von harzigen und öligen Drogen 1198.
- Remmers (L.), Derivate gebromter Aniline 725; siehe Biedermann (R.).
- Renard (A.), Passivität des Eisens 128.
- Renard, Molekularbewegungen 60.
- Renaud, siehe Gros-Renaud.
- Renesse (J. J. van), Caprylsäure, Octylsäure 619.
- Rennard (E.), Amylnitrit 352; Pepsin 944; Chloroformnachweis 1005.
- Reoch (J.), Alloxanthin und Murexid 839.
- Reusch (E.), Diffusion von trockener zu feuchter Luft 82.
- Reusch (F. E.) und Rath (G. vom), Quarz 1248.
- Reymann (S.), Derivate des secundären Butylalkohols 847.
- Reynolds (O.), Verdampfung und Condensation auf Flächen 19; Eisen gegen Säuren 265.
- Riban (J.), Circularpolarisation 166; Isoterebenthen 397; Terebenthen 398; Terebenthenmonochlorhydrat 399; Tetraterebenthen 451.
- Rice (Ch.), Phenolnachweis 1016.
- Richards (R. H.), Wasserluftpumpe 1066.
- Riche (A.), Metalllegierungen 1071.
- Richter (V. v.), Dibrombenzoesäure 632.
- Richter und Hübner, Prüfung von Gold- und Silbererzen 1001.
- Richters (E.) und Juncker (G.), Chlorkalk 246, 1100, 1101.
- Ridout (R. H.), Aufbewahrung der Reagentien 1059; Kautschukventil 1060; Giftheber 1061.
- Rieu (A.), künstliches Alizarin und Krapp 1215.
- Rigg (A.), Energie der Imponderabilien 59.
- Rimington (F. M.), Quassiaholz, Alkohol 896.
- Rinne (A.) und Zincke (Th.), Bromnitrobenzol 375; Dinitrobenzole 380; Nitroanilin 728.
- Ritter (E.), schwarzer Phosphor 324; siehe Feltz (V.).
- Roberts (W. Ch.), säulenförmige Absorption 1298; siehe Lockyer (J. N.).
- Robin (A.), siehe Gosselin.
- Roche (F.), siehe Favre (P. A.).
- Rochleder (Fr.) und Skraup, Cinchonin 873.
- Rodwell (G. F.), Wirkung der Wärme auf Jodsilber 72.
- Röntgen (W. C.), Wärmeleitung des Quarzes 72.
- Röfslar (H.), Goldprobe 1000.
- Romegialli (A.), Türkischrothfärberei 1215.
- Romich und Fajdiga, Oberflächenbeschaffenheit dielektrischer Körper 143.
- Romich und Nowak, dielektrische Nachwirkung 143.
- Roscoe (H. E.), chem. Intensität des Tageslichts 167; Uranpentachlorid 284.
- Roscoe (H. E.) und Schuster (A.), Absorptionsspectren von Kalium- und Natriumdampf 161.
- Rosenstiehl (A.), Purpuroxanthin 487; Anthraflavon 488; Chrysophansäure 488; Krappfarbstoffe 925.
- Rosse (Earl of), Einfluss des Lichts auf das elektrische Leitungsvermögen des Selens 186.
- Rotermund (H.), siehe Lossen (W.).
- Rother (R.), Eisenoxycarbonat 268; Jodoform 317.

- Rotondi (E.), siehe Pavesi (A.).
Rozan, siehe Luce.
Rudnew (W.), Sulfozimmtsäuren 715.
Rücker (A. W.), Wasser in seinen verschiedenen Zuständen 20.
Rügheimer, Diacethbernsteinsäureäther 567.
Rump (Chr.), Chloroform 316.
Rumpf (J.), Arsenkies 1285; Albit 1250; Glimmer 1258; Halloysit 1268; Pinolit 1814.
Russel, salpeters. Silber gegen Wasserstoff 289.
Russel (W. J.) und West (S. H.), Harnstoffbestimmung 1053.
- Sacc, Milchprüfung 1049.
Sachsse (R.), Diffusion der Salze 36.
Sadebeck (A.), Bleiglanz 1237.
Sadtlér (S. P.), Ringbrenner 1062.
Salet (G.), Spectrum des Schwefels 153.
Salkowski (E.), Methylhydantoin-säure 842; Chinin im Harn 1054; siehe Radziejewski (S.).
Salkowski (H.), Dinitrobenzol 878; Bromanisol 462; Hydrochinon 470; Ammoniakderivate des Benzols 728; Paraanisidin 766.
Salkowski (H.) und Rehs (G.), β -Dinitrophenol 467; Dinitroanilin 729.
Salleron (J.), Alkoholgehalt der Weine 1044; Wein 1175.
Salomon (F.), Isocyankohlensäureäther 554; Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure 833; siehe Conrad (R.); siehe Kretzschmar (P.).
Salomon (G.), Leber-Glycogen 1051.
Salzmann (M.), Phospham 229; siehe Oppenheim (A.); siehe Sell (E.).
Sandberger (F.), Buntkupfererz 1238; Zeolithe 1264; Huantajayit 1288; Hyalit 1289; Phillipsit 1290; kristallinische Gesteine Nassau's 1803; tertiäre Eruptivgesteine Nassau's 1806.
Sarrazin, Magnesia usta 253; Phosphorsäureprüfung 975.
Saytzeff (A.), Succinylchlorid 592; siehe Grabowsky (N.); siehe Wagner (E.).
Schaal (B.), siehe Schmidt (E.).
Schäfer (K.), siehe Wagner (P.).
Schäfer (M.), Derivate der Amidobromtoluolsulfosäuren 686.
- Schäffer (G.), galvanische Verkupferung 1093.
Schaer (E.), Hämoglobin 981; Prüfung auf Blausäure und Cyanverbindungen 1004.
Scharff (F.), Quarz 1243; Sericit 1259.
Scheerer (Th.), erzbegleitende Mineralien 1295.
Scheibler (C.), Rohrzucker 1029; Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte 1167.
Scheitz (E.), schweflgs. Ammoniak aus Laming'scher Masse 213.
Schenk (R.), Viertelphosphornickel 272.
Schering (E.), Glycerin 1162.
Scheurer (A.), Berlinerblau 1211.
Scheurer-Kestner (A.) und Meunier-Dollfus (Ch.), russische Kohlen 1188.
Schichusky, Bildung von Azoverbindungen 772.
Schickendantz (F.), Enargit 1239.
Schiff (H.), Bestimmung von Flüssigkeitsdichten 12; Chromsuperoxyd 271; Phloroglucid 474; Hexaglyoxalhydrat 513; Darstellung von Essigäther und von Aethyljodid 548; Laurostearin 628; Oxycarbonsäuren 669; Nitrile 775; Schwefelgewinnung 1102.
Schiff (Rob.), angebliches Nitropropylen 343.
Schifferdecker (O.), siehe Michaelis (A.).
Schiller (N.), Dielektricitätsconstanten 142.
Schischkoff (A.), Emulsion von Butter 1160.
Schlagdenhauffen (M.), Pyrogallussäure als Reagens 956; Bestimmung von Schwefelverbindungen in Mineralwässern 969.
Schleich (G.), Harnstoffbestimmung 1053.
Schlesinger, Pflanzenfaser 1032.
Schloesing (Th.), Ammoniakaufnahme durch Pflanzen 893; Thonbestimmung 983; Ackerboden 1139; Kaolin 1261.
Schlumberger (E.), Anilinschwarz 1219.
Schmidt (E.), Oxydation des Isobutylalkohols 347; Benzol gegen Hitze 369; Nitroanthracen 423; Paranthracen 428; Phenanthren 424; Paradiphenylbenzol 438; Chrysen 438;

- 442; Phenanthrenchinon 544; Gerbsäurebestimmung 1085.
 Schmidt (E.) und Schaal (B.), Sulfosäuren des Naphtylamins 718.
 Schmidt, Strychnin 876.
 Schmidt, siehe Keiser.
 Schnaafs (J.), gelbe Flecke auf Photographien 1225.
 Schneider (C.), Extractum ligni Campechiani 916; Phosphorsäure in Düngemitteln 975; Trinkwasser Sprottau's 1826.
 Schneider (F. C.), Quellen von Trentschin-Teplitz 1828, 1829; Thermen 1330.
 Schneider (R.), Schwefelsalze 198; Halbschwefelkupfer gegen salpeters. Silber 276.
 Schnitzler (H.), Tellurerz 209; Borchlorid 231; Goldbronze 1118; Carbonsäure 1152.
 Schöller (C.), Benzylsulfid 453.
 Schöne (Em.), atmosphärisches Wasserstoffsperoxyd 184; Ozon gegen Wasser 190.
 Schorlemmer (C.), Chlorkalk 245; Methylhexylcarbinol 356.
 Schorlemmer (C.) und Dale (R. S.), Suberon 531; Pimelinsäure 618.
 Schrage (F.), Erkennung der Chinaalkaloide 1021.
 Schrauf (A.), Diamant 1228; Kupfer 1229; Klinochlor 1266; Rosolith 1274.
 Schreder (J.), Oxydation des Colophoniums 649, des Terpentinöls 650; Tere- und Isophtalchlorid 651; Schwefelverbindungen der isomeren Phtalsäuren 651.
 Schröder (H.), Volumconstitution fester Körper 10, 11.
 Schröder (B.), siehe Weith (W.).
 Schrötter (A. v.), Wasserstoffsperoxyd 184; Schwefelgold 293.
 Schroff (C. v. jun.), Blausäurenachweis im Blut 1004.
 Schultz (A.), Farben auf Baumwolle 1207; Färben mit Indigo 1207.
 Schultz (G.), Benzol gegen Hitze 368; Diphenyl 403; Diphenylbenzol 437; Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ 442; Amido-diphenyl 763.
 Schultz-Sellack (E.), Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze 170.
 Schulz (J.), siehe Frühling (R.).
 Schulze (E.), Rheinschlamm 1143; Braunkohlenabfälle 1147; gelblichgrüne Reben 1149.
 Schulze (E.) und Uhrich (A.), Wollfett 942.
 Schumann (O.), siehe Michaelis (A.).
 Schuster (A.), siehe Roscoe (H. E.).
 Schutzenberger (P.), Hefe 951, 952.
 Schwanert (W.), Leichen-Alkaloid 877.
 Schwarze (F.), Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren 369.
 Schweitzer (P.), Quarze 1244; Feldspathe 1250; Glimmer 1258; Gneise 1297.
 Sebert (H.), siehe Deprez (M.).
 Seegen (J.) und Nowak (J.), Stickstoffbestimmung 971.
 Seelheim (F.), Wasser von holländischen Meeresarmen 1817.
 Seger (H.), Backsteine 1132; Mosaiksteine 1132.
 Seippel, siehe Claus (A.).
 Sell (E.), Photographierlampe 1224.
 Sell (E.) und Salzmänn (M.), Natriumäthylat 328.
 Sell (E.) und Zierold (G.), Isocyanphenylchlorid 813; Guanidin aus Rhodanammonium 815.
 Selmi (F.), Casein 938; Harn nach Phosphorvergiftung 989; toxikologischer Nachweis der Alkaloide 1020.
 Senator, Pepton im Urin 1056; Paraglobulin im Harn 1056.
 Senhofer (C.), Benzoltrisulfosäure 678; siehe Barth (L.).
 Sestini (F.), Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung 192; Santonsäure 898; Posidonia oceanica 906; Acetylbestimmung 1008; Schwefelgewinnung 1102; Wein 1174.
 Sevoz (D.), Eisen gegen Säuren 265.
 Seward (H.), Bleizuckeranalyse 1009.
 Seyberth (H.), Arsenmolybdänsäure 281; Isäthionsäureamid 847.
 Sharples (S. P.), Zinkkrystalle 374; Zinn gegen Wasser 280; Vernickeln 1094; Conservirung von Nahrungsmitteln 1152; Fettgewinnung 1161.
 Shaw (B. F.), Fettgewinnung 1161.
 Shepard (Ch. U.), Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten 973.
 Shepherd (E.), Kohlensäure 234.
 Shuttleworth (E. B.), rothes Quecksilberjodid 285; Chloroform 316; Cera 911; künstliche Weinfärbung 1046.

- Siebel (J. E.), Sodafabrikation 1115.
 Siebold (L.), Morphinreaction 1023; Albumin im Urin 1056.
 Siegfried, siehe Claus (A. d.).
 Siemens (R.), Kupfergewinnung 1071.
 Siewert, Enargit 1239; Famatinit 1240.
 Sigel (O.), Oxydation von Säuren der Fettreihe 546; siehe Erlenmeyer (E.).
 Siljeström (J. A.), Gase und Druck 28.
 Silliman (B.), Hessit, Sylvanit 1231.
 Silliman (B.) und Marvine (A. P.), Tellur 1228.
 Simmonds (W.), Natriumsulfat 980.
 Simpson (M.), Bromjodäthylen 326; Bromjodpropylen 327; Joddibromvinyl 327.
 Sipőcz (L.), Jordanit 1239; Ludwigit 1278; Trinkwasser von Baden bei Wien 1327.
 Sire (G.), Silberprobe 1000.
 Skalweit (J.), Cinchonidin 873.
 Skey (W.), Thonschiefer, Thon und Kohle gegen Wasser 112; Gold 293; Sulfocyanide 300; Doppelsalze der Anilinbasen und des Indigo mit Metallsalzen 766; Goldlegierungen auf nassem Weg 1064; Anilinfarben 1217.
 Skraup (Zd. H.), Chrysophansäure 899; Emodin 899; siehe Rochleder (Fr.).
 Skurati (G.), Chlorsilber 292.
 Slawik (T.), Phenyllessigsäure 652.
 Smit (J. A. Roorda), siehe Mulder (E.).
 Smith (B.), kohlen. Kali 240.
 Smith (J. L.), Alkohol 327; analytische Notizen 954; Granat, Vesuvian 1256; Datolith 1269; Warwickit 1271; Eisenchlörür 1341; Widmanstätten-sche Figuren 1342.
 Smith (L.), Wasserstoffaufnahme durch Palladium 177; kohlen. Natron 241.
 Smith (R. F.), Knochenkohle 1170, 1171; Zinkblende 1237.
 Smith (T. u. H.), Cannabis indica 913.
 Smith (Watson), Anilin 721.
 Smith (W.) und Poynting (J. M.), Isodinaphtyl 446.
 Smyth (G. A.), Sulfosäuren substituierter Aniline 682.
 Snellen (M.), Hygrometer 1063.
 Sokoloff (N.) und Latschinoff (P.), Aceton gegen Ammoniak 523; Diacetamin 721.
 Solvay (E.), Ammoniaksodaproceß 1113.
 Sommaruga (E. v.), Soccotrinaol 899.
 Sonnex, Traubenwein und Obstwein 1045.
 Sonstadt (E.), Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper 12; dem Osmium ähnliches Metall im Seewasser 182; Trennung des Calciums vom Magnesium 981.
 Sorby (H. C.), vergleichende Pflanzenfarbenkunde 157.
 Soret (J. L.), Leuchten der Flammen 146; Spectroskop 152.
 Source (L. Magnier de la), Isoalloxansäure 844; Harnstoffbestimmung 1052.
 Speir (R.), Knochenkohle 1171.
 Spigatis (H.), Scammonin 923.
 Sprengel, Sprengmittel 1119.
 Spring (W.), Polythionsäuren 202; Bild. von Toluolunterschwefligsäure 205; Chlorsäuren 210.
 Squibb (E. R.), Alkoholbestimmung 328; Ergotin, Mutterkorn 916; Ständer, Kühler, Quetschhahne 1059.
 Städel (W.), Benzophenon 535.
 Stammer (C.), Maischbrennapparat 1180.
 Stanford (C. C.), commercial Analyses 961; stickstoffhaltige organ. Substanzen gegen Erde 1143.
 Stas (J. S.), Bromsilber 291.
 Stefan (J.), Magnetismus, Dielektricität u. Licht 144.
 Stein (W.), Mischfarben 163; Leuchten der Flamme 1195.
 Steiner (A.), Dibrommethan 316; Verbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff 559; Essigsäureäthyläther gegen Brom 560; Bernsteinsäure 592; Knallquecksilber gegen Anilin 776.
 Stelzner (A.), Selenblei 1234; Silberkupferglanz, Strohmerit 1237; Enargit 1239; Famatinit, Jamesonit 1240.
 Stenhouse (J.), Tetrabrombrenzcatechin, Erythrobrenzcatechin 468; Monojodresorcin 469; Tribrompyrogallol, Xanthogallol 472; Monojodorcine 483; Protocatechusäure 644; Gallussäure, Tannin 645.
 Stephanowitz (St.), Quecksilberphenylxanthogenamid 797.

- Stern (H.), Gewichte 1063.
 Stewart (C.), Thierkohle 977; Knochenkohle 1171.
 Stock (W. F. K.), Bestimmung des Schwefels in Kohle 968.
 Stock (W. F. K.) und Jack (W. E.), Thoneisenstein 984.
 Stöckmann, Gaslampe 1062.
 Stöver (C.), siehe Hübner (H.).
 Stolba (F.), Oxalsäure 571; Chlorbestimmung 957; reine Oxalsäure 958; Alkalien in Wässern 979; Platintiegel 1068.
 Storer (F. H.), Stickstoff im Boden 894; Pflanzenaschen 896.
 Straufs (J.), siehe Hecht (O.).
 Streng (A.), Apophyllit 1259; Phillipsit 1264; Gismondin 1265; Palagonit, Bol, Mesotyp 1290.
 Strohl, Mineralsäuren im Essig 1010.
 Struve (H.), Blut gegen Zink 929; Alkoholgährung 948.
 Stuart (A. P. S.), Filterschneiden 1061.
 Symons (R.) und Zincke (Th.), Benzilsäure u. Diphenylelessigsäure 665.
 Symons (W.), Kupfer-Zinkbatterie 125; Elektrolyse von nichtleitenden Flüssigkeiten 181.
 Tanatar, siehe Werigo.
 Tanner (J. A.), Indium 1227.
 Tanret, Chloralhydrat 508.
 Tasca-Lanza (J.), Phenolreaction 1015.
 Tate (W.), Natriumsulfat 980.
 Tawildarow (N.), Acetaldehyd 504.
 Taylor (E. R.), Kohlenstoff im Stahl 985.
 Tellier (Ch.), Eismaschine zum Conserviren von Nahrungsmitteln 1152.
 Terquem und Trannin, Bestimmung der Brechung von Flüssigkeiten 147.
 Terreil (A.), reine Nickelsalze aus künstlichem Nickelmetall 271; Gerbstoffbestimmung 1038.
 Terreil, Manganlegierungen 269; übermangans. Kali 269.
 Thalén (R.), Spectren des Yttriums, Erbiums, Didyms u. Lanthans 152; Lanthanoxyd 257.
 Theegarten (A.), Benzoëharz 922.
 Thénard (P.), schwarzer Phosphor 225; Baryumsulfocarbonat 550.
 Thénard (P. u. A.), Acetylen 319.
 Thibault (P.), Jod aus Phosphoriten 1101.
 Thomsen (J.), Constitution der Chlorwasserstoffsäure 83; Bestehen bestimmter Säurehydrate in wässrigen Lösungen 83; Volume der Jodsäure u. Ueberjodsäurelösungen 95; Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs 113; Bildungswärme der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure u. der unterphosphorigen Säure 115; Bildungswärme der Arsensäure u. arsenigen Säure 115; Neutralisationswärme der arsenigen Säure 116; multiple Wärmeentwicklungen 120; Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd 183; Jodsäure 211; unterphosphorige Säure 227; Beryllium-Platinchlorid 253.
 Thomson (J.), gasiges, flüssiges und festes Wasser 20.
 Thomson (W.), Zersetzung der Eier 953.
 Thorey (E.), Leinölfirnis u. Firnis-papier 1197.
 Tichborne (Ch.), Kobaltchlorid 273.
 Tichborne (Th. R. C.), Verunreinigungen im Leuchtgas 1194.
 Tiemann (Fr.) und Haarmann (W.), Vanillin 519; Coniferin 888.
 Tietze (E.), Mineralquellen 1335.
 Tilden (A.), Nitroverbindungen 214.
 Tilden (W. A.), Phenol 458.
 Tinniswood (R. J.), Natriumsulfat 980.
 Tisley (S. C.), Taschenspectroskope 152.
 Tissandier (G.), atmosphärischer Staub 181.
 Törnebohm (A. E.), Felsenschiffe 1293; Gneise 1296.
 Tollens (B.), siehe Grote (A. v.); siehe Philippi (O.); siehe Wagner (R.).
 Tomlinson (Ch.), Bewegungen von Campher und gewissen Flüssigkeiten auf Wasser 38.
 Tommasi (D.), Aethylenbromür gegen Zink 500; Campher 540; Ozonbestimmung 964; siehe Meldola (R.).
 Tommasi (D.) und Meldola (R.), Oxyacetanilid u. Oxyacettoluidin 739.
 Topsoë (H.), krystallographisch-chem. Untersuchungen 177.

- Torre (G. Del), Wein 1174.
 Trannin, siehe Terquem.
 Trapp (J.), Oel von *Ledum palustre* 920.
 Traube (M.), Hefe 948; Fermentwirkung 951; siehe Gscheidl (R.).
 Trautschold, Seewasser 1321.
 Trécul (A.), Alkoholgährung 949.
 Tresca, Stofs u. Wärme 62.
 Tribe (A.), siehe Gladstone.
 Trojanowsky (S.), Zimmt- u. Cassiarinde 908.
 Troost (L.) und Hautefeuille (P.), Verbrennungswärme des rothen Phosphors 114; Absorption von Wasserstoff durch Kalium u. Natrium 238; Palladiumwasserstoff 294; siliciumreiches Eisen 1081.
 Troschke (H.), siehe Liebermann (C.).
 Trowbridge (J.), elektrischer Strom durch Eisen- u. Stahlstäbe 136.
 Truchot (P.), Lithium 241, 980; Glasgefäße 954.
 Tschermak (G.), Jordanit 1239; Quarz 1248; Feldspathe 1253; Kalkspath 1276; Ludwigit 1278; Glauberit 1280; Krystallgefüge des Eisens 1343; Eukrite 1349.
 Tscherniak (J.), tertiäres Nitrobutan 851; Nitromethan gegen Brom 813; Monobromnitroäthan 814; siehe Meyer (V.).
 Tunner (P.), Puddeln 1084.
 Tupoleff (A.), Monobrombuttersäure 591; Aethylmalonsäure 607.
 Tweddle, Mineralschmieröl 1190.
- Uhrich (A.), siehe Schulze (E.).
 Ulbricht (R.), Weinanalyse 1044.
 Ulex, Jodbestimmung 970.
 Umney (Ch.), Süßholzwurzelextract 916; Kreuzbeerensaft 917.
 Unger (C.), Ultramarin 1117.
 Urbain (V.), Eieralbumin 890; siehe Mathieu (E.).
- Valenciennes (A.), Wismuth 1067.
 Valerius (H.), Verbrennungstemperaturen 58.
 Valson (C. A.), siehe Favre (P. A.).
 Vasca-Lanza (G.), Tribenzylamin 757.
- Vélain (Ch.), Loxoklas 1250.
 Versmann (Fr.), Anthracen, Alizarin 422; Anthracenbestimmung 1014.
 Vesque, oxals. Kalk 571.
 Vibrans (O.), Kohlensäure 977.
 Vidan, Zersetzung von Jodkalium durch Sonnenlicht 171.
 Viedt (C. H.), Anilintinten 1228.
 Vierordt (K.), Absorption von Farbstofflösungen 161.
 Vigener (A.), Leinöl 1043.
 Vignon (L.), Circularpolarisation von Mannit und Borax 166; Mannit 884; Mannitan 885.
 Villari (E.), elektromotorische Kraft des Palladiums in Gassäulen 126.
 Villes (G.), Vegetationsversuche 895.
 Vincent (C.), Mono-, Di- und Trimethylamin 719.
 Vincent (C. W.), Sodaprocesse 1114.
 Viollette (Ch.), Zuckerrübe 904; Aschengehalt des Zuckers 1030; Asche von Producten der Zuckerfabrikation 1173.
 Vitali, Chinin im Harn 1054.
 Vitzebert (E.), Flachs und Hanf 1031.
 Völker (O.), Dioritporphyr 1306.
 Vogel (A.), Silber 289; Chlorsilber 290; Weinsäure, Traubensäure 597; Stärkelösung 879; Milch 934; Nachweis der Salpetersäure 971; Narceinreaction 1024.
 Vogel (A.) und Raab (L.), Wirkung des Camphers aufs Pflanzenleben 896.
 Vogel (H.), chem. Wirkung des Sonnenspectrums 169; Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze 169, 170.
 Vohl (H.), pyrophosphors. Eisen 268; Inosit 886; Nachweis organischer Stoffe im Trinkwasser 967; Wirkung der Schwefelsäure 1107.
 Volhard (J.), Cyanamid aus Sulfoharnstoff 782; Melam, Ammelid, Melonkalium, Cyamelursäure 790; Glycolylsulfoharnstoff, Senfölessigsäure 812; Silber 998.
 Volta, siehe Gianetti.
 Vorster (Fr.), Glover-Thurm 1104.
 Vrba (K.), Orthoklas 1249; Epidot 1256; Eudialytsyenit 1298; Dioritporphyr 1306.
 Vrij (J. E. de), Cinchona calisaya 867; Chinamin 874; amorphe Chinabasen 874; Chinarinden 910.

- Vulpinus (G.), Platinsalmiak 294; Aether 330; Brom zur Analyse 956.
- Wagner (E.) und Saytzeff (A.), Diäthylcarbinol 852.
- Wagner (G.), Hornstein 1244.
- Wagner (O.), siehe Michaelis (A.).
- Wagner (P.), Mononitrokresol 477; Mono- und Dinitroacettoluidid 755; Nitronaphtylamin und Nitranilide 758; Amidokresol 768; Stickstoffbestimmung 972; Mörtel 1125; Austrocknen des Ackerbodens 1141; phosphorsäure- und stickstoffhaltige Dünger 1145; Kainit 1147; Erntezeit von Kulturpflanzen 1149; Fleischextract 1157; condensirte Milch 1159; Schönen von Wein 1178.
- Wagner (P.) und Schäfer (K.), Kartoffeln 1165.
- Wagner (R.) und Tollens (B.), β -Monobromacrylsäure 584; Acrycolloide 590.
- Walker (D.), Schwefelkohlenstoff gegen einige Oxydhydrate 285.
- Wallace, Mörtel 1125.
- Wallace (W.), siehe Maxwell-Lyte (F.).
- Wallach (O.), Chloral 511; Dichlor-essigsäureäther 558; Monochloroxaläthylin 849.
- Wallach (O.) und Boehringer (A.), Monochloroxalmethylin 850.
- Walz (J.), Pyrogallol 471; Reinigen der Glasgefäße 1060.
- Wanklyn (J. A.), Fettgehalt der Milch 1049; Alaun im Brod 1050.
- Warrington (R.), Stickstoff im Boden 894.
- Wartha (V.), constante Normalflamme 146; Jordanit 1239.
- Wartha, Alkoholgährung 949.
- Wayne (E. S.), Ricinus communis 913; Copaivabalsam 1039.
- Weber (Ad.), siehe Weith (W.).
- Weber (E.) und Zincke (Th.), Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol 384.
- Weber (H. F.), spec. Wärmen von Kohlenstoff, Bor und Silicium 63.
- Weber (R.), künstliches Brennmaterial 1189.
- Weber (Wilh.), Aequivalent lebendiger Kräfte 59.
- Websky (M.), Quarz 1243; Magnochromit 1247; Allophit 1268; Strigovit 1268.
- Weckwarth (E.), Bromparamidoorthosulfotoluolsäure 690.
- Weddige (A.), Cyankohlensäureäther 550; Oxaminsäureäther 847; Sulfoxaminsäureäther 847.
- Wegner (M.), angebliche Jodarsensäure 230.
- Weidel (H.), Cinchoninabkömmlinge 868; siehe Habermann (J.); siehe Hlasiwetz (H.).
- Weiler (J.), Dimethylphenylmethan 425; Methylanthracen 428; Diphenylphenylmethan 449.
- Weisbach (A.), Luzonit, Guayakanit 1240; Rosolith 1273.
- Weiske (H.), Einfluß des Kochsalzes auf Thiere 924.
- Weiske (H.) und Wildt (E.), Einfluß kalk- und phosphorsäurearmer Nahrung 924; Fettbildung im Thierkörper 925.
- Weiskopf (P.), grüne Bronzierung auf Eisen 1094; durchscheinende Bisquitmasse 1182.
- Weiß (E.), Steinsalz 1290.
- Weiß (L.), Zuckerbestimmung 1028.
- Weith (W.), Chlorcyan 299; Phtalsäure aus Orthotoluylsäure 648; Entschwefelung der Senföle 808; Carbodiphenylimid 824, 830; Tetraphenylguanidin und polymeres Diphenylcyanamid 826; Triphenylguanidin 831.
- Weith (W.) und Bindschedler (R.), Phtalsäure aus Anthrachinon 648.
- Weith (W.) und Landolt (A.), Parabrombenzoesäure durch Entschwefelung des entsprechenden Senföls 809.
- Weith (W.) und Schröder (B.), Diphenylguanidin 822.
- Weith (W.) und Weber (Ad.), Nichtbildung von salpetrigs. Ammoniak 218.
- Welborn (G.), Vandykeroth 1208.
- Welborn (J.), Tinctura ferri acet. 558.
- Weldon (W.), Regenerirung des Manganperoxyds 1098.
- Welkow (A.), Beryllium-Palladiumchlorid und -chlorür, Berylliumjodidverbindungen 254; Aluminiumplatina-

- chlorid 264; Aluminiumpalladiumchlorür 265.
- Weppen (H.), Thee 910; Reaction auf Veratrin und auf Morphin 1024.
- Werigo (A.) und Tanatar, Fumarsäure und Aepfelsäure aus Glycerinsäure 597.
- Weselsky (P.), Jodsubstitutionsproducte 306; Orthonitrophenol 464; Nitrodijodresorcin 470; Orcin 480; jodirte Säuren 642.
- West, Cohäsion und Abstände der Molekülmittelpunkte 44.
- Westphal, Orthoklas 1249.
- Whewell (G.), Phosphorkrystalle 223.
- Wibel (F.), Calciumphosphate gegen Calciumcarbonat 251; Knochenphosphat 926; Guanovulit 1281.
- Wichelhaus (H.), Dinitrokresol 479.
- Wichmann (A.), Pseudomorphosen nach Cordierit 1290.
- Wiedemann (E.), Bestimmung der spec. Wärme der Gase 67; elliptische Polarisation des Lichts 150; von übermangans. Kali reflectirtes Licht 151.
- Wiedemann (G.), Magnetismus von Lösungen und Bindungsverhältnisse von Eisenoxyd und Säuren 100; Dissociationsspannungen wasserhaltiger Salze 104, 105, 108.
- Wiesinger (J.), Toluylendiaminsulfosäure 706.
- Wiesner (J.), Chlorophyll gegen Spectralstrahlen 167; vegetabilische Fasern 1201.
- Wigner (G. W.), Thee 909.
- Wijkander (A.), Nordlicht 154.
- Wilde (M. P. v.), Acetylen 319.
- Wildt (E.), Einfluß des Kochsalzes auf Thiere 924; Verdauung beim Schafe 925; siehe Weiske (H.).
- Willis (A.), Mangan 987.
- Wills, Leuchtgasgewinnung 1192.
- Wilson, Fettgewinnung 1161.
- Winkelmann (A.), Wärmeleitung von Flüssigkeiten 76.
- Winkler (C.), Kupferchlorür 275; Apparate zur Gasanalyse 1058; Luzonit, Guayakanit 1241; Rosolith 1274; Rhagit 1275.
- Wippermann (R.), Tricyanwasserstoff 297.
- Wischnegradsky (A.), Dimethyläthyllessigsäure 616.
- Wislicenus (J.), Natriumessigäther u. Derivate 564; Diacrylsäure 587.
- Wisthoff, Fensterglasfabrikation 1184.
- Witt (O. N.), Cyanüre 297; Metadichlorbenzol 371; Dichlornitrobenzol 372; Sebacylsäure 624; Dichloranilin 724; Dichlorphenylendiamin 747; Mercaptosäurefarben 1216.
- Wittekind (A.), siehe Hell (C.).
- Wittstein (G. C.), Ammoniakverreinigung 213; Cyankalium in Silberbädern 1005; Blutflecken 1055; Bleiweiß 1119.
- Witz (G.), Essigsäurebestimmung 1008.
- Wöhler (F.), Palladiumoxydul 295; Palladiumsalz 296.
- Wolf (Th.), Feldspathe 1252, 1253.
- Wolters (W.), Chlorkalk 247; Treiben der Cemente 1128.
- Wreden (F.) und Fuchs (A.), Mineralwasser 1335.
- Wright (A. W.), Spectrum des Zodiocallichts 154; Ozonerzeugung 187; Oxydation von Alkohol u. Aether durch Ozon 329.
- Wright (C. R. A.), Cymol 395; Codein 862, 864; Morphin 863; Narcein 865.
- Wroblevsky (E.), Benzolderivate 362; Metabromtoluol 382; Metaäthyltoluol 389; Diazoverbindungen substituierter Toluole 770.
- Wüllner (A.), Ausdehnung des Quecksilbers 67.
- Wurster (C.), Dinitrobenzol 378; Dinitrotoluol 383; siehe Meyer (V.).
- Wurster (C.) und Ambühl (G.), Dinitrobenzoesäure 633.
- Wurster (C.) und Grubemann (U.), Bromnitrobenzol, Metadibrombenzol, Dibromnitrobenzol 375; Bromanilin 727.
- Wurster (C.) und Nölting (E.), Tetrabrombenzol 377; Resorcin aus Dinitrobenzol 468; Bromnitroamidobenzole 728.
- Wurtz (H.), Lignit 1186.
- Wyfs (G.), Chloralhydrat gegen Schwefelwasserstoff 509.
- Yardley (H. B.), Bestimmung des nutzbaren Schwefels in Schwefelrückständen 768; Koprolithe 1272.

Yvon, Pferdenachgeburt 939; Kalium-Wismuthjodid als Reagens auf Alkalöide 1019.

Zaleski (K.), Moringasäure, Oelsäure 628.

Zeidler (F.), Allylacetessigäther 568.

Zeidler (O.), Dimonobromphenyltrichloräthan 418.

Zeller (A.) und Häfner (G.), Glycol 322.

Zepharovich (V. v.), Gehlenit, Samoit 1257; Glauberit 1280; Silber 1288; pseudomorphe Masse 1289; Carnallitpseudomorphosen 1292.

Zerrenner (C.), Molybdänblei 1271; Schwerspath 1280; Strahlkies 1288.

Ziegler (Jul.), Ameisensäure 953.

Zierold (G.), siehe Sell (E.).

Zimmermann (C.), Phosphorigsäure-äthyläther u. phosphorige Säure 225; Melaminargentnitrat 791.

Zincke (Th.), Benzylchlorid gegen Wasser 383; Orthobrombenzoesäure 681; siehe Forst (C.); siehe Placuda (H.); siehe Rinne (A.); siehe Symons (R.); siehe Weber (E.).

Zinoffsky (O.), Aconitin 912.

Zirkel (F.), Mikroskopie von Mineralien 1294.

Zöllner (F.), Spectroskop 152.

Zotta (V. v.), Glycerinderivate 331.

Zuckschwerdt (S.), Dinitroäthylsäure 331; Äthylsulfinsäure 670.



Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Äquivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem.	"	chemisch.	sp. G.	"	spezifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	spezifisches Volum.
Dampfsl.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	spezifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erfind.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Eresp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Verk.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloidverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

- | | |
|---|---|
| <p>Absorption : multiple Wärmeentwicklungen 120.</p> <p>Acenaphten : Eig., Pikrinsäureverb., Rückbild., Derivat 411; Oxydation 661.</p> <p>Acenaphtylen : siehe Acetylennaphtalin.</p> <p>Acetaldehyd : Verh. 504; siehe auch Aldehyd.</p> <p>Acetanilid : Verh. 787.</p> <p>Acetessigäther : Verh. 565, 566; Bild. 566.</p> <p>Acetmalonsäureäther : Bild., Eig. 568.</p> <p>Acetoguanamin : siehe Guanamin.</p> <p>Aceton : Verdampfung 14; Verh. gegen Chlor 522, gegen Ammoniak 528.</p> | <p>Aceton, isobutylirtes : Bild., Eig. 563.</p> <p>Acetophenon : Verh. 533.</p> <p>Acetyl : Best. 1008.</p> <p>Acetylamidomesitylen : Bild., Eig., Verh. 392.</p> <p>Acetylchlorid : Darst. 546.</p> <p>Acetylen : unvollständige Verbrennung 54, 56; Darst. 819; Verh. 820; Best. 1013.</p> <p>Acetylen, festes : Bild., Eig., Verh. 819, 820.</p> <p>Acetylenkupfer : Zus. 819.</p> <p>Acetylennaphtalin : Verh. 411; Darst., Eig. 411; Verh., Derivate 412.</p> |
|---|---|

- Acetylenperbromid : Verh. gegen Chlor 320.
 Acetylsilber : Zus. 319.
 Acetyloxamäthan : Bild., Eig. 792.
 Acetylurethan : Bild., Eig. 792.
 Ackerboden : Verh. 1139; Schlämmanal., Einw. von Salzsäure 1140; Austrocknen 1141; Einfluss vulkan. Gesteine 1142.
 Ackererde : Anal. 962, 983.
 Aconitin : Vork. 912.
 Aconitsäure : Const. 355.
 Aconsäure : Darst., Eig., Krystallf., Salze 609; Const. 610.
 Acrolein : Bild. 512.
 Acroleindibromid, polymeres : Bild., Eig. 513.
 Acrylcolloide, α -, β -, γ - : Bild., Eig. 590, 591.
 Acrylmilchsäure : Bild. 586; Silbersalz, Eig. 587.
 Acrylpinakon : Const. 354.
 Acrylsäure : Umwandl. in Propionsäure 584.
 Acryls. Silber : Bild., Eig. 584.
 Aepfel : Amygdalingehalt der Kerne 887, 911.
 Aepfelsäure, optisch - inactive : Bild., Salze 598.
 Aethacetessigäther : Verh. 565, 566.
 Aethacetessigs. Aethyl : Darst. 565, (1).
 Aethalium septicum : Bestandtheil 914.
 Aethenylbromphenyldiamin : Bild., Eig. 725.
 Aethenyldinitrodiphenyldiamin, salpeters. : Bild., Eig., Verh. 738.
 Aethenyldiphenyldiamin : Bild., Eig. 737; Verh., Dibromid 738.
 Aether : Verdampfung 14; Prüf. 1006; siehe Aethyläther.
 Aether, gemischte : Siedep. u. Structur 17, 18.
 Aether, zusammengesetzte : Siedep. u. Structur 18.
 Aetherdichte : 59.
 Aethoxydracylsäure : Bild. 655.
 Aethoxyl-Thionylchlorür : Darst., Eig., Verh. 199.
 Aethylacetoacetat, dibutylirtes : Darst., Eig. 562.
 Aethylacetoacetsäure : Bild. 563.
 Aethyläther : Oxydation durch Ozon 330; Abdunstung 330.
 Aethylalkohol : Wärmeleitung 76; Verh. gegen Brom 305; Verh. 327; Darst. von absolutem 327; Best. 328; Oxydation durch Ozon 329; Bild. 950.
 Aethylamin : Verh. 720, 849, (2).
 Aethylanilin : Verh. 732.
 Aethylanilin, salzs. : Verh. 721.
 Aethylanilinsulfosäure : Darst. 683; Baryumsalz, Eig. 684.
 Aethylbenzolalkohol, secundärer : Darst., Essigsäureäther, Eig., Verh. 452.
 Aethylbenzolsulfonsäuren : Bild., Kaliumsalze 681.
 Aethylchlorid : Bild. 330.
 Aethyldiacetsäure : Bild. 563.
 Aethylen, ölbildendes Gas : unvollständige Verbrennung 54, 56; Verbrennungstemperatur 58; Dielektricitätsconstante 148; Bild. 306; Verh. 320; Verh. beim Erhitzen mit Diphenyl 359; Einw. auf Benzol 360.
 Aethylenbromür : Verh. gegen Zink 500.
 Aethylenchlorid : Bild. 673.
 Aethylenedisulfonchlorid : Darst. 673.
 Aethylenglycol : Verb. 322.
 Aethylenmonochlorhydrin : Verb. 321.
 Aethylenselenensäure : Bild., Eig., Salze 303.
 Aethylglycolsäurenitril : Bild., Eig., Verh. 777.
 Aethylhyposulfonigs. Natron : Bild., Verh. 205.
 Aethylidenbenzamid : Bild., Eig., Verh. 505.
 Aethylidenjodür : Bild., Eig., Verh. 324.
 Aethylidenurethan : Darst., Eig., Verh. 505.
 Aethylidenverbindung : Bild., Zus., Eig., Const. 323.
 Aethyljodid : Darst. 548.
 Aethylkresolsulfosäure : Bild., Salze 703; Verh. 704.
 Aethylmalonsäure : Unters., Salze 607.
 Aethyl-Methyl-Carbinoläther : Bild., Eig., Verh. 351.
 Aethylnaphtenoxamid, β - : Bild. 762.
 Aethylnitrolsäure : Darst., Salze, Verh. 307; Const. 810, 830.
 Aethylphenol : Verh. 484.
 Aethylphloretinsäure : Darst., Eig., Salze, Verh. 655.
 Aethylphosphenylsäure : Bild., Eig., Verh., Silbersalz 856.
 Aethylsuccinursäure : Bild., Eig., u. Verh. des Amids 839.

- Aethylsulfinssäure, Äthylschweflige Säure :** Bild., Verh. 670.
Aethylthetin, bromwasserstoffs. : Bild. 561; Eig. 561.
Aethyltoluol, Meta- : Darst., Eig., Verh. 389.
Aethyltoluol, Para- : Darst., Eig., Verh. 390.
Aethyltoluolsulfosäuren, Meta- : Bild., Baryumsalze 389.
Aethylunterschweflgs. Natron : Darst., Eig., Verh. 201; Bild., Verh. 205.
Aethylwasserstoff : unvollkommene Verbrennung 54, 56; Bild. 320.
Affinität : der Haloide 48; bei der unvollkommenen Verbrennung der Gase u. Gasgemische 49 bis 58.
Agave americana : Saft 917.
Aggregatzustände : Beziehungen derselben 20; Einfluß auf die Wärmeentwicklung durch chem. Vorgänge bei verschiedenen Temperaturen 77.
Alabaster, Kalk- : Wärmeleitung 74.
Alanin : Bild. 587.
Alaun : Lösungsfiguren 6; Molekularvolume der Alaune 11; Best. im Brod 1050; Alaunquellen 1836.
Albit : Vork., Eig., Zus. 1250.
Albumin : Verb. des Eieralbumins mit Säuren 889; Zus., Verh. 890; Best. 1055; Erk. im Urin 1056; Fabrikation 1207; siehe Eiweiß.
Albumine : 891.
Aldehyd : Darst., Anw. 503; Verh. 503; Derivate 503; Einw. auf Amide 504.
Aldehyde : Verh. 306; Einw. auf Urethane 792 bis 797.
Aldehydpropylurethan : 796.
Algarobia glandulosa : Gerbsäuregehalt 905.
Alizarin : Darst. 423; Verh. 486; Bild. 543; Const. 544; Reindarst. 915; Anw. als Indicator 958; künstliches u. Krapp 1215; Fabrikation von künstlichem, Färben mit künstl. 1221.
Alkalien : Const. in Lösungen 84; Nachw. 956; Best. 979; Umwandl. der schwefels. in Chlormetalle 980.
Alkalimetalle : Legirung mit Wismuth 1070.
Alkaloïd : faulender Leichen 877, 1020.
Alkaloïde : Best. 862; Nachw. 956; Erk. 1019; toxikologischer Nachw. 1020.
Alkohol : Verh. 896; physiologische Wirk. 946; Alkoholgährung 948 ff.; Nachw. 1005; Best. in Weinen 1044, 1175; siehe Aethylalkohol.
Alkohole : Einw. von Brom 305; Umwandl. in Salpetersäureäther 315; Aetherderivate 328.
Alkohole, mehrwerthige : Reduction 306.
Alkohole, primäre : Erk. 311.
Alkohole, secundäre : Erk. 311.
Alkohole, tertiäre : Erk. 311.
Alkoholjodide : Verh. gegen Untersalpetersäure 219.
Alkoholradicale : bes. Verb. 496.
Allanit : Vork., Zus. 1257.
Allantoïn : Bild. 843; Verh. 844; Const. 844.
Allantoïnsäure : Bild. 844.
Allophansäurepropyläther : Bild., Eig. 834.
Allophit : Zus. 1268.
Alloxan : Verh. 846.
Alloxanthin : Verh. 784, 846; Unters. 839.
Allylacetessigäther : Bild., Eig. 568.
Allyläthylphenylguanidin : Bild. 804.
Allyläthylthioharnstoff : Verh. 804.
Allylalkohol : Bild. 306; Umwandl. in normalen Propylalkohol 341; Vork. 342.
Allylbenzol : Nichtbild. 393; Bild., Eig., Dampf., Dibromid 393.
Allylenoxyd : Const. 303.
Allyljodid : Verh. 568.
Allylnitrit : Bild. 343.
Allylverbindungen : Verh. gegen unterbromige Säure 343.
Aloë : Erk. 1025.
Aloëinsäure : Bild. 899.
Aloïn, der Soccotrinaloë : Verh., Zus. 899.
Altait : Vork. 1231, 1238; Zus. 1233.
Aluminium : Oxydation 263; Aluminiumgehalt der Kryptogamenasche 264; Legirung 269; Anw. von Legirungen 1077.
Aluminiumbronze : Verh. 1075.
Aluminiumpalladiumchlorür : Darst., Eig., Krystallf., Verh. 265.
Aluminiumplatinchlorid : Darst., Eig., Krystallf., Verh. 264.
Amarantus atropurpureus : 918.
Amarantus melancholicus ruber : 918.

Ameisensäure : Einw. auf Erythrit und Glycol 306; Darst. 549; Einw. auf mehratomige Alkohole 549; Vork. 929; Gährungswidrigkeit 953.

Ameisens. Kalk : Bild. 605.

Amethyst : Krystallf. 1243, 1244.

Amidoanisol : Bild., Verh. 879.

Amidobenzolsulfosäuren : Bild., Verh. 675.

Amidobenzonaphtylamid α - : Bild., Eig., Salze 762.

Amidobenzonitril, Meta- : Bild., Eig. 779.

Amidobenzonitril, Para- : Bild., Eig., Salze 779.

Amidobromtoluolsulfosäuren : Eig. 686; Derivate 687.

Amidocaprylsäure : Darst., Eig., Verh., Const. 621.

Amidocaprylsäureamid : Bild. 778; Salze 779.

Amidocaprylsäurenitril : Verh. 778.

Amidodiphenyl : Bild., Eig., Salze, Acetverb. 763.

Amidokresol : Bild. 768; Eig., Krystallf., salzs., Verh. 769.

Amidomesitylen : Bild., Eig., Platinchloriddoppelsalz 392.

Amidonaphtole : Bild., Verh., Eig. 760.

Amidonitrodiphenyle : Bild., Eig., Verh., Const. 764.

Amidoorthobromparasulfotoluolsäure : Bild., Eig., Verh. 705.

Amidooxysulfobenzid, jodwasserstoffs. : Formel 714.

Amidoparasulfotoluolsäure, Meta- : Bild., Eig., Salze 705.

Amidophenole : Schmelzp. 362.

Amidophenolsulfosäure : Untera. 707.

Amidosulfophenole : Darst. 708.

Amidosulfosäuren : Darst. 685.

Amidosulfotoluolsäure : Bild., Baryumsalz 693.

Amidotoluole : siehe Toluidine.

Amidotoluolsulfosäuren : Derivate 685.

Amidoverbindungen : Verh. 772.

Ammelid : Darst., Verb. 790.

Ammoniak : Absorption durch Salzlösungen 43; Absorptionswärme durch Kohle, Lösungswärme 111; Verunreinigung 213; Verh. gegen Ozon 216, 217; Verh. gegen Wasserstoff-superoxyd 218; Aufnahme durch die Pflanzen 892; Condensirung 1059.

Ammoniakeisenalaun : siehe schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak.

Ammoniaksalze : Dissociation der Lösungen 100.

Ampelopsis hederacea : Bestandtheile der Beeren 914.

Amygdalin : Vork. 911; Zus. des amorphen 911.

Amylaldehyde : Siedep. und Structur 17.

Amylalkohol : Nachw. 1006.

Amylalkohol, rechtsdrehender : Darst., Siedep. 351.

Amylalkohole : Siedep. und Structur 17.

Amylamin, tertiäres : Bild., Eig. 616, (6).

Amylanilin : Verh. 722.

Amylchlorid : Bild. 330.

Amylchlorür, aus rechtsdrehendem Alkohol : Siedep. 351.

Amylen : Oxydation 303; Vork. 368.

Amylenbromid : Darst., Eig. 368; Verh. 812.

Amylenhydrat : Bild., Eig., Verh. 351.

Amyljodür, aus rechtsdrehendem Alkohol : Siedep. 351.

Amylnitrit : Darst., Eig., Verh. 363; therapeutische Wirk. 362.

Amylodextrin : Bild., Eig., Verh. 878.

Amylsulfoharnstoff : Krystallf., opt. Eig. 798.

Amylum : Verh. 879; siehe auch Stärke.

Amylwasserstoff : Oxydation 303.

Analyse : Wägen 954; organ. Elementaranalyse 1001 bis 1004; Gassanal. 1058; von Wein 1175.

Andesin : Vork., Zus. 1251.

Andesite : Vork., Zus. 1252; Vork. 1307.

Andesite : Vork., Eig., Zus. 1308 bis 1310.

Angustarinde : Bestandtheile 911; Verh. 912.

Anhydrit : Vork., Bild. 1280; Vork. 1314.

Anhydrobenzoyldiamidobenzol : Bild., Const., Verh. 741.

Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin : Bild., Eig., Salze 762.

Anilin : Vork. 213; Substitutionsproducte 361, 363; Vork. 721, 729; Verh. 733; Einw. auf Knallquecksilber 776.

Anilin, ferrocyanwasserstoffs. : Darst., Anw. 1218.

Anilinbasen : Verh. 766.

Anilinblau : Unterscheid. 1019.

Aniline : Einw. von Schwefelsäure auf substituirte 682.

Anilinfarben : Ausbreitung conc. Lösungen auf Wasser 33; Färben, Verh.,

- Goldlack 1217; Anilinschwarz 1218; Anilingrau 1220.
- Aniscarbamidol : Zus. 798.
- Anisoldisulfosäure : Bild. 713; Baryumsalz 714.
- Anisolmonosulfosäure : Bild., Calciumsalz 713
- Anisolsulfoharnstoff : Darst., Eig. 767.
- Anissäure : Bild. 379, 655, 767, 768.
- Anisylige Säure-Urethan : Eig. 795.
- Anorthit : Krystallf. 5; Krystallf., Vork., Eig., Zus. 1255.
- Anthophyllit : Vork., Zus. 1248.
- Anthoxanthin : 160.
- Anthracen : Fluorescenzspectrum 155; Bild. 360, 383, 384, 386, 424; Const. 422; Gewg. 422; Lösl. 423; Scheid. von Phenanthren 424; Best. 1013, 1014.
- Anthrachinon : Bild. 384, 386; Synthese, Const. 541; Derivate 541; Const. 544, 545; Verh. 546; Verh., Const. 649; Synthese 719.
- Anthrachinonmonocarbonsäure : Bild., Eig., Verh. 429.
- Anthrachinonsulfosäure : Bild., Verh. 719.
- Anthraflavon : Verh. 488.
- Anthranilsäure : Bild. 702.
- Antigorit : Vork., Eig., Zus. 1259.
- Antimon : künstl. Krystalle 281; Einw. von Salzsäure auf Blei-Antimonlegierungen 238; Verh. 295; Unterschied von Arsen 976; Best. 977.
- Antimonglanz : Vork., Zus. 1236.
- Antimonoxybromid : Bild., Verh. 231.
- Apatit : Verh. 252; Zus. 1272.
- Apocodein : Nichtbild. 864.
- Apoglucins. Kalk : Zus. des sog. 605.
- Apophyllit : Vork., Zus. 1259; Altersfolge 1264.
- Apparat : für Demonstration der Flüssigkeitsdiffusion 173; Napfärometer 12; Pipette zur Best. von Flüssigkeitsdichten 12; Apparat zur Demonstration der Eig. der Dämpfe 13; Vorrichtung zur fractionirten Destillation 19; Luftthermometer 29; Spectroskope 152; Saccharimeter 166; für chem. wirksame Strahlen achromatisches Objectiv 166; lichtstarke Lampe zum Photographiren 167; zur Darst. von Natriumdraht 241; Topf zur Darst. von Magnesia usta 253; Fecülometer 1080; Urometer 1053; Apparate zur Gasanal. 1058, 1059; zur Gasentwicklung, zur Destillation in einem Gasstrom, zur Gascondensation 1059; Ständer, Kühler, Quetschhahne, Bürettenverschluss 1059; Flasche zur Aufbewahrung von Reagentien 1059; Guttaperchaflasche, Quecksilberventil, Kautschukventil, Wasserluftpumpe und Gebläse 1060; Quecksilberluftpumpe 1061; Filtrirapparate 1061; Spritzflasche 1061; Ausflüßapparat, Decantirgefäß 1061; Giftheber 1061; Universalbrenner, Verbrennungsöfen 1061; Gaslampen, Spirituslampe, Löthrohr 1061; Wasserbad, Luftbad 1061; Apparat zur Best. von Trockensubstanz, von Wasser 1062; Exsiccator 1062; Temperaturregulator 1062; Thermostat 1063; Platintiegel, Waage, Gewichte 1063; Apparate zur Best. des spec. Gew. 1063; Barometer, Hygrometer 1063; Apparat zum Auflösen von Salzen 1097; Accéléromètre 1120; Accélérographe 1121; Maischapparat 1179; Maischbrennapparat 1180.
- Appretur : Darst. 1206.
- Arabin : Vork. 952.
- Aragonit : Vork., Krystallf. 1276.
- Archimedisches Princip : Demonstration 173.
- Ardennit : Zus. 1270.
- Aromatische Verbindungen : Verh. 806.
- Arsen : Phosphorescenz 147; Vork. in rothem Glaspapier 229; in Druckzeugen 229; Verh. 295; Best. 976; Nachw. 976; Untersch. von Antimon 976; Entfernung aus der Schwefelsäure 1106; Vork. 1228.
- Arsenige Säure : Lösungs-, Bildungs- und Neutralisationswärme, Basicität 116.
- Arsenikeisen : Krystallf. 8.
- Arsenikkies : Krystallf. 8.
- Arsenkies : Vork., Zus., Krystallf. 1235.
- Arsenmetalle, natürliche : Krystallf. 7.
- Arsenmolybdänsäuren : Darst., Zus., Salze 281, 282.
- Arsensäure : Lösungs- und Bildungswärme 116.
- Arsenschwefelnickel : Vork. 1236.
- Arsenselenosulfür : Darst., Eig., Verh. 230.

- Arsensulfoselenür** : Darst., Eig., Verh. 230.
Arsenwasserstoff : Vorkommen in Zimmerluft 230.
Arzneimittel : Prüf. 1040.
Asche : vulkanische 1813.
Asmanit : Isomorphie mit Brookit 1242.
Asparagin : Vork. 907; Verh. im Thierkörper 937.
Asparaginsäure : Bild. 926.
Aspasiolith : Pseudom. 1290.
Aspidium marginale : Zus. 906.
Atakamit : Krystallf. 1283.
Atom : Atomgewichte 9, 945; Atom-schwingungen 92.
Atropin : Nachw. 862; Verh. 876; Erk. 1024.
Augit : Aetzfiguren 7.
Augit-Andesit : Vork. 1308; Zus. 1309.
Augit-Hornblendeandesit : Vork., Zus. 1310.
Ausdehnung : des Quecksilbers 67.
Azobenzoës. Silber : Verh. gegen Aethyljodid 773.
Azodinaphtyldiamin : Verh. 773.
Azoverbindungen : Bild. 772.
Azoxybenzoësäure, Meta- : Verh. 774.
Azoxybenzoësäure, Ortho- : Bild., Eig., Verh., Baryumsalz 775.

Babingtonit : Bild., Zus. 1256.
Backpulver : Darst. 1164.
Backsteine : 1182.
Bakterien : Verh. zur Fäulnis 1150.
Baldriansäure : Bild. 858.
Barytgrün : Darst., Eig., Zus. 1210.
Baryum : Nachw. 955; Scheid. 981.
Basalt : Nachahmung der säulenförmigen Absonderung 1285.
Basalte : Vork. 1306; Vork., Zus. 1311.
Baumwolle : Verh. 270; Erk. 1031; Fixirung von Farben 1207.
Beauxit : ähnliches Mineral 1246.
Behensäure : Vork., Bild. 920.
Beizen : 1207.
Benzerythren : Bild., Zus. 868.
Benzidin, Diparaamidodiphenyl : Bild. 764.
Benzilsäure : Unters. 665.
Benzkreatin : Darst. 889.
Benzodiamidobenzol, Mono- : Bild., Eig. 742.
Benzoëharz : Lösungswärme in Wein-geist 85; Verh. 921, 922; Bestandtheile 923; Bild. 653, 937.
Benzoës. Baryum : Verh. gegen Schwefel 631.
Benzoïn : erh. 514.
Benzoïnpinakon : Darst. 514; Eig., Const. 515.
Benzol : Einw. auf Styrol und auf Aethylen 360; Const. 360; isomere Substitutionsproducte 361, 363; sp. G. 368; Verh. gegen Hitze 368.
Benzolderivate : Unters. 371.
Benzoldisulfosäure : Verh. 644, 676, 678; Bild., Bleisalz, Chlorid, Amid 677.
Benzolkörper : Const. 361; Verh. di-substituierter Benzole 362.
Benzolphosphorsäure : siehe Phenylphosphinsäure.
Benzolsulfosäurechlorid : Verh. 674.
Benzoltrisulfosäure : Darst. 678; Eig., Salze 679; Verh. 680.
Benzolvorlauf : Zus. 368.
Benzonitrilide : Darst., Eig., Verh. 741.
Benzonitrilin : Darst., Eig., Verh. 742.
Benzonitrotoluidin : Darst., Eig., Verh. 742.
Benzophenon : Verh. 532, 534.
Benzophenondicarbonsäure : Bild. 426, 427.
Benzoylacetessigäther : Bild., Verh. 567.
Benzoylamidophenole : Darst., Eig. 768.
Benzoylbenzoësäure, Para- : Bild. 428.
Benzoylbenzoësäure, α - : Salze, Aether, Verh. 666.
Benzoylbenzoësäure, β - : Salze, Aether, Verh. 667.
Benzoylchlorid : Verh. 567, 792.
Benzoylmorphin, α - : Bild. 864.
Benzoylnaphtylamid : Bild., Eig., Verh. 761.
Benzoyltoluyldiamin : Bild., Eig. 742.
Benzylacetessigäther : Bild., Verh. 567.
Benzylalkohol : Darst. 452.
Benzylchlorid : Verh. gegen Wasser 383; Einw. von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol 384.
Benzyl-diäthylsulfonplatinchlorid : Bild., Eig. 454.
Benzyl-dimethylsulfonjodid : Bild., Verh. 453.
Benzylselenige Säure : Bild., Eig., Silbersalz 497.
Benzylsulfid : Verh. 452.
Benzyltoluol : Verh. beim Erhitzen 360; Bild. 383.

- Benzyltoluol, Para- : Bild., Eig., Verh. 421.
 Benzyltoluoldisulfosäure : Verh. 681.
 Berberin : Vork. 914.
 Berlinerblau : therm. Unters. 118; Unters. 1019; Anw. 1211.
 Bernsteinsäure : Bild. 577, 578, 592, 987; Lösl. 592.
 Bernsteinsäurealdehyd : Bild., Verh. 598.
 Bernsteinsäureanhydrid : Verh. 785.
 Beryllium : Verb. 254.
 Berylliumjodid : Verh. 254.
 Beryllium-Palladiumchlorid : Darst., Zus., Verh. 254.
 Beryllium-Palladiumchlorür : Darst., Eig., Zus. 254.
 Beryllium-Platinchlorid : Zus., Krystallf. 253.
 Bessemerstahl : siehe Stahl.
 Bewegung : Molekularbewegungen 60; Atomschwingungen 62.
 Bienen, Arbeits- : Bestandtheile 944.
 Bienenbrod : Fermentgehalt 944.
 Bienenwachs : Verfälschung durch Paraffin 942.
 Bier : Prüf. 1048, 1174; Anal. 1178; Brauerei 1174.
 Bimsstein : Vork., Eig., Zus. 1312.
 Bisquit : durchscheinend 1182.
 Bittermandelöl : Bild. 884; Einw. auf Milch 934.
 Bittermandelölpropylurethan : Bild., Eig. 796.
 Bittermandelölurethan : Darst. 794; Eig., Verh. 795.
 Bittersalz : Vork., Zus. 1281.
 Bitterspath : Pseudom. 1290.
 Bitterstoffe : Nachw. 1025, 1048; Nachw. im Bier 1174.
 Biuret : Verh. 800.
 Bixa orellana : Farbstoff 915.
 Blattgrün : siehe Chlorophyll.
 Blau : Berlinerblau 1211; Orseilleblau 1212.
 Blau, Ägyptisches : Vork., Eig. 1210; Verh., Zus., Darst. 1211.
 Blausäure : Nachw. 1004, 1020; siehe Cyanwasserstoff.
 Blei : Verh. gegen Wasser 277, gegen Salzlösungen 278, gegen Terpentinöl 279; Best. 996; Pattinsoniren 1067; Anw. zur Glasfärbung 1137.
 Blei-Antimonlegierungen : Einw. von Salzsäure 237.
 Bleiglans : Krystallf. 1287.
 Bleikammerkrystalle : Verh., Const. 201.
 Bleioxyd : Neutralisationswärme 117, 118.
 Bleiweiß : Zus. 1119.
 Blei-Zinnlegierung : Verh. gegen Wasser 277; Verh. gegen saure Flüssigkeiten 279.
 Bleisucker : Prüf. 1009.
 Blitz : Spectren 154.
 Blitzröhre : Vork. 1293; Eig., Zus. 1294.
 Blumenkohl : 1166.
 Blut : Verh. 891; Eisengehalt 928; Unters. 928; Blutgase 929; Gerinnung 929; Veränderung in der Milz 929; Leukämie 929; Einw. von Zink 929; Farbstoff 930, 931; Zustand des Eisens im Blut 930; Erk. im Urin 1055; Erk. von Blutflecken 1055.
 Blutfibrin : Verdauung 926.
 Blutlaugensalz, rothes : Lösungsfiguren 6.
 Blutserum : Verh. 891.
 Boden : Stickstoffaufnahme 894; Anal. 962, 988; siehe Ackerboden.
 Bol : Zus., Vork., Eig. 1264; Pseudom. 1290.
 Bor : spec. W. 64.
 Borax : Aetzfiguren 7; Drehungsvermögen von Lösungen 166; Bild. von oktaëdrischem 238.
 Borchlorid : Darst. 231.
 Borneen : Umwandl. in Cymol 899.
 Boropropyläther : Bild., Eig., Verh., Zus. 498.
 Borsäure : Spectren der Borsäureperlen 153; Hydrate, Salze 231, 232; Einw. auf Milch 934; Gewg. 1108.
 Brandpilz : vom Mais 915.
 Branntwein : Verfälschung 910.
 Brauneisenstein : Vork. 1246.
 Braunkohle : Abfälle als Dünger 1147.
 Braunspath : Bild. 1295.
 Braunstein : Best. 962.
 Brennmaterial : Darst. von künstlichem 1189.
 Brenzcatechin : Const. 861; Bild. 521; Verh. 543; Vork. 914, 938.
 Brenztraubensäure : 580; Ureide derselben 801.
 Brenzweinsäure : Bild. 581; Const. 582.
 Brod : Best. des Alauns 1050.
 Brom : Spectrum 154; Einw. auf Alkohole 305; Anw. zur Anal. 956.
 Bromacetanilid, Mono- : Darst. 725.
 Bromäthylbenzol, Phenylbromäthyl : Darst., Eig., Verh. 888; Const., Verh. 589.

- Bromalalkoholat : Bild. 805.
 Bromalcyanhydrat : Darst., Verh. 504.
 Bromalurethan : Eig. 793.
 Bromanilin : Bild., Verh. 379; Bild., Eig., Verh. 468; Const. 469; Bild., Eig., Salze, Verh. 727.
 Bromanilin, Ortho- : Darst., Eig. 727.
 Bromanilin, Para- : Darst. 726; Eig., Verh. 727.
 Bromaniline : Schmelzp. 361.
 Bromanisol : Bild., Verh. 379; Darst., Verh. 462.
 Bromantimon, Antimontribromid : Verh. 230.
 Brombenzoësäure, Meta- : Baryumsalz, Eig., Verh. 632.
 Brombenzoësäure, Ortho- : Darst. 631; Eig., Verh., Baryumsalz 632; Bild. 632.
 Brombenzol : Darst., Eig., Verh. 374; Verh. 418.
 Brombenzoldisulfid : Bild., Eig. 677.
 Brombenzoldisulfosäure : Darst., Baryumsalz, Chlorid 678.
 Brombenzolperbromid : Bild., Verh. 379.
 Brombenzolsulfosäure : Verh. 676.
 Brombenzolsulfosäuren : Bild., Eig., Verh. 675.
 Bromcitronsäureanhydrid : Bild. 616.
 Brom- α -Dinitrophenol : Bild. 461.
 Bromdinitrophenol : Bild., Eig. 467.
 Bromessigsäure : Verh. gegen Methylsulfid 560.
 Bromisobuttersäureäther : Verh. 622.
 Bromjodäthylene, isomere : Existenz, Bild., Eig., Verh. 324 bis 327.
 Bromjodpropylen : Bild., Eig., Verh. 327.
 Bromkalium : Diffusion 88.
 Bromkobalt : Darst., Eig., Verh. 278.
 Bromkupfer, Kupferbromid : Dissociation der Lösungen 97.
 Brommetasulfotoluolsäure : Bild., Salze, Chlorid, Amid 698.
 Bromnitroamidobenzol : Eig., Verh. 786.
 Bromnitroamidobenzole : Bild., Eig. 728.
 Bromnitroanilin : Bild., Eig. 375; Unters. 728.
 Bromnitrobenzol : Verh. 375; Darst. 375; Eig., Verh. 379; Eig., Verh. 468; Const. 469.
 Bromnitrobenzol, Ortho- : Bild., Eig. 374.
 Bromnitrobenzol, Para- : Bild., Eig. 374.
 Bromnitronaphtol : Darst., Eig. 484.
 Bromnitrophenolsulfosäure : Bild., Dikaliumsalz 708; Bild. 709.
 Bromnitrosulfophenol : Bild., Salze 713.
 Bromoform : Bild. 472, 561.
 Bromoxaform : Identität mit fünffachgebromtem Aceton 523.
 Bromoxypiperinid : Bild. 657; Eig., Const. 658; Krystallf. 659.
 Bromparamidometasulfotoluolsäure : Bild. 697; Eig., Verh., Salze, Derivate 698.
 Bromparamidoorthosulfotoluolsäure : Bild. 689.
 Bromphenol : Bild., Eig. 461, 468; Const. 462, 469.
 Bromphenol, Para- : Darst., Eig., Verh. 461.
 Bromphenole : Schmelzp. 362.
 Bromphenylendiamin : Bild., Eig. 725.
 Brompikrin : Bild. 314, 802.
 Bromplatin, Platinbromid : Krystallf. u. Eig. von Platinbromid-Bromnatrium 179.
 Bromplatincyankürbaryum u. entsprechende Verb. : Darst., Zus., Eig. 298.
 Bromsilber : Lichtempfindlichkeit 168, 169, 171; physikal. Zustände u. Löslichkeitsverhältnisse 292.
 Bromsulfinitrotoluole : Derivate 686.
 Bromthihydrobenzoësäure : Bild., Eig., Bleisalz 647.
 Bromthiobenzol : Bild., Eig. 459.
 Bromtoluidin, Meta- : Bild. 382; Darst., Salze, Acetverb. 753.
 Bromtoluol, Meta- : Verh. 382.
 Bromtoluol, Ortho- : Verh. 631.
 Bromtoluolsulfosäure, Meta- : Bild., Baryumsalz 680.
 Bromtoluolsulfosäuren : Darst. 686.
 Bromtoluylsäure, Para- : Bild., Eig. 387; Darst., Eig. 647; Salze 648.
 Bromtrichlormethan : Bild. 508.
 Bromwasserstoff : Absorptionswärme durch Kohle, Lösungswärme 111.
 Bromzinn, Zinnbromid : Krystallf. u. sp. G. von Zinnbromid-Bromammonium 179.
 Bronze : Darst., Zus., Eig. 1071; chinesische u. japanische 1077; Phosphorbronze 1077.
 Bronzes incrustés : 1092.
 Brookit : Isomorphie mit Asmanit 1242.
 Brucin : Derivate 862; Nachw. 862; Verh. 876; Vork. 921.

- Brucintrijodid** : Bild., Eig. 862.
Brucit : Pseudom. 1285 bis 1287.
Brunnenwasser : siehe Wasser.
Büffel : Zus. der Knochen 928.
Buntkupfererz : Vork., Zus. 1288.
Butter : Erstp. 934; Prüf. 1050; Emulsion, Fabrikation 1160.
Butterkohl : Zus. 1166.
Buttersäure : Bild. 858.
Buttersäure, normale : Oxydation 546.
Buttersäuregährung : Producte 950.
Butyläther : kiesel., oxals., oxamins. 349.
Butylalkohol : Verh. gegen Brom 305; Bild. 950.
Butylalkohol, Iso- : Oxydation 845.
Butylalkohol, secundärer : Synthese 847; Derivate 847; Isosulfocyanat desselben 809.
Butylalkohole : Siedep. u. Structur 17.
Butylalkohole, primäre : Schwefelderivate 344.
Butylamin : Bild. 850; Vork. 810.
Butylamin, secundäres : Darst., Eig., Verh. 348; Chlorhydrat 349.
Butylbromalbutylalkoholat : Eig. 806.
Butylmercaptan, normales : Darst., Eig., Verh. 344.
Butylmercaptan, secundäres : Darst., Eig. 847; Verh. 847, 848.
Butylnitrolsäure : Bild., Eig., Verh. 850.
Butylpseudonitrol : Darst., Const., Eig. 811.
Butylsenföle : Vork., Eig., Darst. 809, 810.
Butylsulfid, Gährungs- : Darst., Eig., Verh. 345.
Butylsulfid, normales : Darst., Eig. 345.
Butylsulfid, secundäres : Darst., Eig., Verh. 348.
Butylsulfosäure : Darst., Eig., Salze 678.
Butylsulfoxyd : Darst., Eig. 846.
Butyrylchlorid : Darst. 546.
Buxus sempervirens : Bestandtheil 903.
- Cabrerit** : Vork., Zus. 1275.
Cadmium : Darst. von Krystallen 276; Eig., Verb., Best. 989 bis 992.
Cäsium : Erk. 981.
Cäsiumlösung : Reaction, Doppelchlorid mit Antimon 241.
Calaverit : Vork. 1282; Zus. 1283.
Calcium : Nachw. 955; Scheid. 981.
- Calciumsulfocarbonat** : Darst., Eig., Verh. 285.
Caledonit : Zus. 1279.
Calmusöl : Bestandtheil, Verh. 919.
Calomel : physiolog. Wirk. 947.
Calorimeter : Quecksilbercalorimeter 63.
Campher : Bewegungen auf Wasser 38; Drehungsvermögen von Lösungen 165; Const. 303; Oxydation 589; Verh. 540; Wirk. auf das Pflanzenleben 896.
Campher, Ngai- : Herkunft, Eig., Verh. 537.
Canalwässer : Anw. als Dünger 1148.
Cannabis indica : 913.
Capillarität : Theorie 34; des Wassers 34; Ausfluss von Flüssigkeiten in Capillarröhren 34; Elektrocapillarität 131.
Caprinsäure : Bild. 858.
Capronsäure : 858, 619.
Capronsäure, normale : Bild. 857; Oxydation 546.
Caprylsäure : Bild. 858, 619; Identität, Eig., Salze 620.
Caramel : Lösungswärme in Wasser 85.
Carbacetoxylsäure : Bild. 572.
Carbamidole : = Carbamide 798.
Carbaminsäure : Verh. 842.
Carbazol : Bild. 765.
Carbocinchoninsäure : Identität 878.
Carbodiimid : siehe Cyanamid.
Carbodiphenylimid : Bild., Eig. 824; Const., Verh. 825, 829, 832; Bild., Siedep. 831.
Carbolsäure : Fabrikation reiner 1152.
Carbonyl : Const. 803.
Carboxamidobenzoëssäure : Bild. 807.
Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan : Bild., Eig., Salze, Verh. 433.
Carnin : Vork. 952.
Carpen : Eig. 393; Verh. 394.
Casein : Verh. 890.
Casein, Milch- : Morphologie 981; Vork. in der Milch 933.
Cassia : Zus. 908.
Catechu : Lösungswärme in Wasser und in Weingeist 85.
Catechugerbsäure : Zus., Bleisalz, Darst. 669.
Catechusäure : Darst., Eig., Verh. 668; Bleisalz 669.
Cellulose : Schweizer'sches Lösungsmittel 878.

- Cement : Zus. 1127; Treiben 1128; Portlandcement 1129.
 Cementirung : Vorgang 1088.
 Cer : Verb. und deren Eig. 255.
 Cerebrin : Reindarst., Zus. 941.
 Cerit : Vork. 1260; Krystallf., Zus. 1261.
 Cerium : Neutralisationswärme des Oxydhydrats 118; Lösungswärme des schwefels. 118.
 Ceten : Darst., Eig., Verh. 357.
 Cetensulfosäure : Bild., Eig., Salze 357.
 Chabasit : Altersfolge 1264.
 Chamäleonlösung : Titerstellung 958.
 Chemie : mechanische Erklärung der chem. Eig. 9.
 Chinaalkaloide : Erk. 1021.
 Chinabasen, amorphe : Oxalat 874.
 Chinamin : Darst. 874.
 Chinarinden : Alkaloidgehalt 910, 911.
 Chinasäure : Verh. 669.
 Chinicin : Oxalat 874.
 Chinidin : Nachw. 862, 1021.
 Chinidinsulfat : Vork. im Handel 867.
 Chinin : Derivate 860; Nachw. 862; Verb. mit aromat. Kohlenwasserstoffen 867; bromwasserstoffs. 868; Verh. 876; Erk. 1021; Best. 1021; Prüf. 1022; Erk. im Harn 1054.
 Chinin, salzs., Eig. 931.
 Chinineinchoninjodid : Bild., Eig. 861.
 Chinindijodid : Bild., Eig. 860.
 Chininpentajodid : Bild., Eig. 860.
 Chinioidin : Existenz 875.
 Chinizarin : Bild., Eig., Const. 544.
 Chinolin : Bild. 870.
 Chinolinbasen : physiolog. Wirk. 947.
 Chinolsäure : Darst. 868; Eig., Salze, Verh. 870.
 Chlor : elektrische Polarisation durch Chlor 126; Spectrum 154; Entwicklung in der Kälte 209; Best. 957; Condensirung 1059; Gewg. aus Kochsalz bei dem Ammoniakproceß 1098; Regenerirung des Manganperoxyds 1098, 1111; Deacon'scher Chlorproceß 1098 bis 1100, 1111.
 Chloracetanilid, Para- : Bild., Verh. 723.
 Chloracetin : Bild. 322.
 Chloräthylbenzol : Darst., Eig. 388.
 Chloral : Verb. 321, 418; Verh. gegen Brom 508, gegen Allylalkohol 508; Verh. 509; Verb. mit Alkoholen 510; Verb. mit Xylidin 512; Verh. gegen salzs. Anilin 512; Verh. 796; 891, Verb. mit Eiweißkörpern 892; Anw. zur Desinfection 1152.
 Chloralalkoholat : Verh. 506.
 Chloralhydrat : Eig., Verh. 506; Anw., physiologische Wirk. 507, 508, 946; Unters. 508; Verh. gegen Schwefelwasserstoff 509.
 Chloralurethan : Darst. 793; Eig., Verh. 794.
 Chlorammonium, Ammoniumchlorid, Salmiak : Const. 10; Diffusion 38; Dissociation der Lösungen 100; galvanisches Leitungsvermögen 139.
 Chloranil : Bild. 458.
 Chloranilin, Meta- : Eig., Salze, Verh. 367, 723.
 Chloranilin, Ortho- : Darst., Eig., Salze 365.
 Chloranilin, Para- : Darst., Eig., Salze 368; Bild. 806.
 Chloraniline : Schmelzp. 361.
 Chlorantimon, Antimonchlorür : Zers. durch Wasser 103; Anw. 981.
 Chlorarsen, Arsenchlorür, Arsentrichlorid : Verh. 49.
 Chlorbaryum : Diffusion 38; galvanisches Leitungsvermögen 139.
 Chlorbenzol : Verb. 418.
 Chlorblei : Lös. in Glycerin 279.
 Chlorbor, Borchlorid : Darst. 231.
 Chlorbromhydrin : Bild., Eig., Verh. 343; siehe auch bei Glycerin.
 Chlorbrompropionsäure : Bild., Eig. 343.
 Chlorbrompropylene : Bild., Eig., Verh. 334.
 Chlorcalcium : Diffusion 38; Volume der Lösungen 89; galvanisches Leitungsvermögen 139.
 Chlorcalcium, basisches : Darst., Zus., Eig., Verh. 242.
 Chlorchrysin : Zus. 475.
 Chlorcitronsäure : Verh. 611, (2).
 Chlorcolophalumina : Bild., Zus., Verh. 922.
 Chlorcolophtalin : Bild., Zus., Verh. 922.
 Chlorcrotonsäuren : Bild. 596.
 Chlorcyan : Bild.-wärme 114; Darst. 299.
 Chlordinitrophenol : Bild., Eig. 467.
 Chloreisen, Eisenchlorid : Magnetismus und Dissociation der Lösungen 102.
 Chloreisen, Eisenchlorür : Vork. 1341.
 Chlorgold, Goldchlorid : Verh. 49, 293; Krystallf., Darst. und Eig. von Doppelsalzen desselben 177.

- Chloride, der Alkalien und alkalischen Erden : galvan. Leistungsvermögen 189.
 Chlorige Säure : Verh. 210.
 Chlorigs. Kali : Verh. 210.
 Chlorisäthionsäurechlorid : Bild., Verh. 678.
 Chlorjodbenzol : Bild., Eig. 367.
 Chlorjodbenzol, Para- : Bild., Eig. 364.
 Chlorkalium : Diffusion 38; Lösungswärme 79; galvanisches Leistungsvermögen 139.
 Chlorkalium, Lösung : Wärmeleitung 76.
 Chlorkalk : Verlust an wirksamem Chlor 243; Const., Verh. 245 bis 249, 1100.
 Chlorkobalt : Volume der Lösungen 90; Dissociation der Lösungen 97; Verh. 278.
 Chlorkohlensäureäther : Verh. 555, 557, 568.
 Chlorkohlenstoff : Verdampfung 14.
 Chlorkresol : Bild. 769.
 Chlorkupfer, Kupferchlorid : Volume der Lösungen 89; Dissociation der Lösungen 97; Elektrolyse 130.
 Chlorkupfer, Kupferchlorür : Darst. 274, 275; Verh. 275; Verb. mit Schwefelquecksilber 287.
 Chlorlithium : galvanisches Leistungsvermögen 139.
 Chlormagnesium : Diffusion 38; galvanisches Leistungsvermögen 139.
 Chlormalonsäureäther : Bild., Eig., Verh. 578.
 Chlornatrium : Diffusion 38; Wärmeleitung der Lösung 76; galvanisches Leistungsvermögen 139.
 Chlornickel : Volume der Lösungen 91.
 Chlornitroanilin : Bild., Eig. 374, 723; Verh. 724.
 Chlornitrobenzol : Darst., Eig. 372.
 Chlornitrobenzol, Meta- : Bild., Eig. 367, 724.
 Chlornitrobenzol, Ortho- : Bild. 365.
 Chlornitrophenol : Bild. 373; Eig., Natriumsalz 374.
 Chlornitrophenole : Bild. 366.
 Chlorobrompropionsäuren : Bild., Eig. 573.
 Chloroform : Reinigung 316; Unters. 316; Verh. 568; Wirk. 916; Nachw. 1005.
 Chlorophyll, Blattgrün : Spectrum 155 157; Glieder der Chlorophyllgruppe 157; Verh. gegen verschiedene Strahlen des Spectrums 167; Entfärbung durch Magnesiumlicht 168; Verh. 897.
 Chlorophyllit : Pseudom. 1290.
 Chlorpalladium, Palladiumchlorür : Verh. 49.
 Chlorphenol, Meta- : Eig. 368, 460; Nitroderivate 460; Bild., Verh. 723.
 Chlorphenol, Ortho- : Darst., Eig., Verh. 366.
 Chlorphenol, Para- : Darst. 363; Eig. 364.
 Chlorphenoläthyläther, Para- : Darst., Eig. 364.
 Chlorphenole : Siedep., Schmelzp. 362.
 Chlorphenolmethylether, Para- : Darst., Eig., Verh. 364.
 Chlorphenolsulfosäure, α -Para : Bild., Kaliumsalz 364.
 Chlorphenolsulfosäure : Bild. 366.
 Chlorphenolsulfosäuren : Darst. 709; Eig., Salze, Verh. 710, 711.
 Chlorphenylguanidin : Darst., Eig., Verh. 807.
 Chlorphenylharnstoff : Bild., Eig. 805.
 Chlorphenylsenföhl : Bild. 805.
 Chlorphenylsenföhl, p- : Darst., Eig. 806; Verh. 807.
 Chlorphenylsulfoharnstoff : Verh. 805.
 Chlorphenylsulfoharnstoff-Alkoholat : Bild., Eig., Verh. 805.
 Chlorphenylsulfourethan, p- : Bild., Darst., Eig. 806.
 Chlorplatin, Platinchlorid : Verh. 49; Krystallf. von Platinchlorid-Chlorbaryum 179.
 Chlorpropionsäure, β - : Nichtexistenz 598.
 Chlorquecksilber, Quecksilberchlorid : Diffusion 38; Verh. 48.
 Chlorquecksilber, Quecksilberchlorür, Calomel : physiolog. Wirk. 947.
 Chlorsäure : Verh. 210.
 Chlors. Kali : Diffusion 38.
 Chlors. Natron : Lösungsfiguren 6.
 Chlors. Salze : Umformung in zartes Mehl 210.
 Chlorschwefel, vierfach- : Dissociation 109.
 Chlorschwefel, zweifach- : Dissociation 109.
 Chlorsilber : Lichtempfindlichkeit 168, 169, 171; Lösl. in Salzsäure u. in Chloriden 290; Verh. 292; Verb. mit Jodquecksilber 292, 293.

- Chlorstrontium : Diffusion 38; Volume der Lösungen 90; galvanisches Leitungsvermögen 139.
 Chlorthiobenzol : Bild., Eig. 459.
 Chlortoluolsulfosäure, α -Para- : Salze 680.
 Chloruran, Uranpentachlorid : Darst., Eig., Verh. 284.
 Chlorwasserstoff, Salzsäure : Diffusion 38; Const. in Lösungen 83; Absorptionswärme durch Kohle, Condensationswärme, Lösungswärme 111; Neutralisationswärmen 117, 118; galvanische Leitungsfähigkeit 138.
 Chlorzink : Verh. 274.
 Chlorzinn, Zinnchlorid : Krystallf., Darst. u. Eig. von Doppelsalzen desselben 180.
 Cholesterin : Vork. 941.
 Chromalaun : Verh. 271; siehe schwefels. Chromoxyd-Kali.
 Chromgrün : Darst., Zus. 1209.
 Chromoxyd : Beize 1208.
 Chromsäure : Anw. 1208.
 Chroms. Kali : Diffusion 38; Anw. 1001.
 Chroms. Kali, saures : Lichtempfindlichkeit 171.
 Chroms. Kalk-Kali : Anw. 957.
 Chromsuperoxyd : Darst., Const. 271.
 Chrysaminsäure : Bild. 899.
 Chrysean : Zus., Darst., Eig., Verh. 299.
 Chrysen : Fluorescenz- u. Absorptionsspectren 160; Darst., Eig., Krystallf. 488; Verh., Derivate 439 bis 441.
 Chrysen, Triphenylen : Bild., Eig. 869.
 Chrysenin : Darst., Eig. 766.
 Chrysin : Verh., Const. 475.
 Chrysochinon : Verh. 545; Scheid. von Chrysen 545.
 Chrysophansäure : Verh. 488; Vork., Zus., Eig., Verh. 899.
 Chrysotanningruppe : 159.
 Chrysotil : Vork., Eig., Zus. 1259.
 Cinchomeronsäure : Darst. 868; Eig., Salze 870; Verh. 871; Basicität 873.
 Cinchona calisaya : Vork., Bestandtheile 866.
 Cinchona calisaya u. succirubra : Alkaloidgehalt 910.
 Cinchonin : Oxalat 874.
 Cinchonidin : Verh. 873.
 Cinchonin : Derivate 860; Nachw. 862; Verh. 868, 876; Oxydation 873; Erk. 1021.
 Cinchonindijodid : Bild., Eig. 860.
 Cinchoninsäure : Darst. 868; Eig., Salze 869; Verh. 870; Bild. 872.
 Cinchonintrijodid : Bild., Eig., Verh. 861.
 Cinchonsäure : Darst., Eig. 871; Salze, Verh. 872; Basicität 873.
 Citraconsäure : Bild. 608; Const. 610.
 Citradibrombrenzweinsäure : Verh. 611, (2).
 Citradichlorbrenzweinsäure : Verh. 611, (2).
 Citramalsäure : Bild. 613.
 Citraweinsäure : Bild., Eig., Verh. 610, 611; Reinigung 611, (2).
 Citronenöl : Prüf. 1038.
 Citronensäure : vermeintliche isomere 610; Verh. 618, 670; Best. 1032.
 Cloakenmassen : Zus., Anw. als Dünger 1148.
 Coagulation : Wärmeentwicklung 80.
 Coaks : siehe Koks.
 Coca : Bestandtheile der Blätter 911.
 Cochleariaöl : Zus. 809.
 Codein : Derivate 862, 864; Verh. 876.
 Cörolignon : Vork., Eig. 540; Darst., Anw. 1221.
 Cohäsion : Wesen u. Wirkungsmaass 44.
 Colloïdin : Vork., Darst., Eig., Zus. 940.
 Colombo : Darst. der Tinctur u. des Extracts 916.
 Colonialpulver : Wirk. 1123.
 Colophalumina : Bild., Eig., Zus., Verh. 922.
 Colophaluminsäure : Bild., Zus. 922.
 Colophonium : Dielektricitätsconstante 142; Oxydationsproducte 649; Verh. 921.
 Colophtalin : Darst., Eig. 921; Verh. 922.
 Colophulminsäure : Bild. 922.
 Condensiren : Wirk. der Condensation auf Oberflächen 19.
 Coniferin : Verh. 519; Darst. 888; Verh., Zus. 889.
 Coniin : Derivate 860; Nachw. 862; Verh. 876.
 Coniintrijodid, jodwasserstoffs. : Bild., Eig., Verh. 860.
 Conserviren : animalischer Substanzen 892.

- Constitution : Einfluss auf Circularpolarisation 164.
Convolvulus Scammonia : Bestandtheil 923.
Copaivabalsam : Prüf. 1039.
Coptin : Vork., Eig. 914.
Coptis trifolia Salisbury : Bestandtheil 914.
Corchorus, capsularis u. olitorius : Verh. u. Zus. der Jutfaser 906.
Cordierit : Vork., Krystallf. 1256.
Cosalit : Vork., Zus. 1288.
Cresolmethyläther : Bild., Verh. 379.
Crotonchloral : Verh. 796.
Crotonchloralhydrat : Lösl. 513.
Crotonchloralurethan : Darst., Eig., Verh. 794.
Crotonsäuren : Bild., Verh. 594 bis 597.
Crotonylamin : Darst. 810; Verh. 811.
Crotonylbromid : Bild., Verh. 812.
Crotonylen : Vork. 868.
Crotonylentetrabromür : Darst., Eig. 368.
Crotonylsenföl : Darst. 810; Eig., Verh. 811.
Culsageeit : Vork., Eig., Zus. 1266.
Cuminolurethan : Eig. 795.
Cumol : sp. G. 889.
Curcuma : Nachw. 907.
Cusparin : Vork. 912.
Cyamelursäure : Bild. 790.
Cyan : Bild.-wärme 118; Verbrennungswärme 118.
Cyanacetamid : Bild., Eig. 561.
Cyanamid : Darst. aus Sulfoharnstoff 782, 786; Verh. 783, 786; Const. 785, 825.
Cyanamidoessigsäure : Nichtbild. 785.
Cyanammonium : Bild.-wärme 114.
Cyanessigsäure : Eig., Verh., Derivate 561; Bild. 578.
Cyanessigsäureäther : Darst., Verh. 577.
Cyanessigsäureäthyläther : Bild., Eig., Verh. 561.
Cyangas : Lichtbrechung 149; Dispersion 150.
Cyankalium : Bild.-wärme 114; Verh. 299; Best. 1004.
Cyankohlensäure, polymere : Derivate 552 bis 554.
Cyankohlensäureäther : Unters. 550.
Cyankohlensäureäthyläther : Darst., Eig., Verh. 551.
Cyankohlensäureisobutyläther : Darst., Eig., Verh. 552.
Cyankohlensäuremethyläther : Darst., Eig., Verh. 552.
Cyanquecksilber : Bild.-wärme 114.
Cyans. Kali : Bild.-wärme 114; Verh. 889.
Cyanüre, organische : Darst. 297.
Cyanurs. Oxamethan, polymeres : Darst. 832.
Cyanverbindungen : Erk. 1004.
Cyanwasserstoff, Blausäure : Bild.-wärme 114; Verbrennungswärme 114; Verh. 297; polymerer Körper 297.
Cyathea canaliculata : Zus. 906.
Cymatolith : Structur 1258.
Cymol : Vork. 918.
Cymole : Bild., Unters. 395; Darst., Identität 395; Vork., Bild. 396; Unters. 396; Siedep., sp. G., Drehungsvermögen 397; Bild. 398.
Cynen : Identität mit Cymol 395.
Dammara Australis : Gummi 923.
Damourit : Structur 1258.
Dampf : Dampfdichtebest. 18; Demonstration der Eig. 13; Verdampfung 14; Lichtabsorption verschiedener Dämpfe 161, 162.
Darm : Fermente 1058.
Darmstein : Zus. beim Stör 940.
Datolith : Krystallf. 1269; Zus. 1270.
Dehydracetsäure : Bild. 567.
Dehydrotriacetonamin : Platindoppelsalz 529.
Desinfection : Wirk. der verschiedenen Desinfektionsmittel 1151; Anw. von Chloral 1152.
Desmin : Vork., Eig., Zus. 1265.
Desoxybenzoïn : Verh. 514.
Destilliren : Vorrichtung zur fractionirten Destillation 19; Destillation in einem Gasstrom 1059.
Dewalquit : Zus. 1270.
Dextrin : Lösungswärme in Wasser 85; Darst., Eig., Verh. 880; Vork. 938; Verh. 949.
Dextronsäure : Bild., Isomeres 879.
Dextropimarsäure : Bild., Eig. 630.
Diabas : Zus. 1802; Vork., Zus. 1803 bis 1805.
Diacetbernsteinsäureäther : Bild., Eig. 567.

- Diacetonamin : Bild. 524, 529; Darst. 525, 526; Eig. 526; Verh., Salze 527, 528; Zers. 721.
 Diacetophenylendiamin : Bild. 744; Eig., Verh. 745; Bild., Eig., Verh. 746.
 Diacetyl bromalizarin : Bild., Eig., Verh. 486.
 Diacetylcodein : Bild., Verh. 862.
 Diacetyl-Dioxyphenyläthylen : Bild., Eig. 490.
 Diacetyl-Dioxyphenyltrichloräthan : Bild., Eig. 490.
 Diacetylfluorescein : Darst., Eig., Verh. 492.
 Diacetylmorphin, α - und β - : Bild., Eig., Verh. 863; Acetat 864.
 Diacetylphthalcin : Bild., Eig. 495.
 Diacrylsäure : Bild. 587; Const. 589; Salze 589.
 Diäthacetessigsäureäther : Bild. 565.
 Diäthylbernsteinsäure : Bild. 622.
 Diäthylcarbinol : Darst., Eig., Verh., Const. 352.
 Diäthylidensulfoharnstoff : Ammoniakverb. 804.
 Diäthylidensulfoharnstoff, Ammoniakverb. : Bild., Eig. 505; Verh. 506.
 Diäthylloxamid : Verh. 849.
 Diäthylphenylmonochloräthan : Verh. 486.
 Diäthylphenylphosphin : Bild. 858.
 Diäthylstilben : Bild., Eig., Verh. 486.
 Diallyldichlorhydrin : Darst. 353; Eig., Const. 354.
 Dialyse : einer Lösung von Kieselsäure, Thonerde und Natron 235.
 Diamant : Scheid. von Quarz 12; sp. W. 64; Eig. 1228.
 Diameisensäureglycoläther : Bild. 323.
 Diamidobenzanilid : Bild., Eig. 748.
 Diamidobenzoësäure : Verh. 633; Bild. 771; Verh. gegen Methyljodid 853.
 Diamidobenzoësäure, α - : Bild., Verh. 634.
 Diamidobenzol, Para- : Darst. 745; Derivate 746.
 Diamidobenzole : Schmelzp. 862; Bild. 741.
 Diamidodiphensäure, Meta- : Bild., Eig., Verb. 774.
 Diamidodiphensäure, Ortho- : Bild., Eig. 775.
 Diamidonaphtalin, α - und β - : Bild., Eig., Verh. 762.
 Diamidooxysulfobenzid : Bild., Eig., Salze, Verh. 740.
 Diargentbiuret : Darst., Eig., Verh. 800.
 Diargentmelamin : Bild., Eig. 791.
 Diastase : Einw. auf Stärke 880; Wirk. 949; diastasisches Ferment 1058.
 Diaterebinsäure : Const., Verh. 619.
 Diazoamidverbindungen : Const. 772.
 Diazoanisol, schwefels. und salpeters. : Bild., Eig. 767.
 Diazobenzolamidobrombenzol : Const. 772.
 Diazobrombenzolamidobenzol : Const. 772.
 Diazobrombenzolperbromid : Bild. 727; Eig., Verh. 728.
 Diazodiamidonaphtalin : Bild. 763.
 Diazokresolplatinchlorid, salzs. : Bild., Eig., Verh. 769.
 Diazoparasulfotoluolsäure : Verh. 703, 704.
 Diazoverbindungen : Const. 770; substituierter Toluole 770.
 Diazoxybenzoësäure : Eig., Verh. 771.
 Dibenzguanidinsäure : Bild., Eig., Verh., Const. 808.
 Dibenzoylbenzoësäure, α - und β - : Bild., Eig. 885; Verh. 886.
 Dibenzoylcodein : Bild. 864.
 Dibenzoyl- β -Dinaphtol : Bild., Eig., Verh. 491.
 Dibenzoyl- α -Dinaphtol : Bild., Eig. 490; Verh. 491.
 Dibenzoylfluorescein : Darst., Eig. 492.
 Dibenzoylharnstoff : Bild., Eig., Verh. 821.
 Dibenzyl : Verh. beim Erhitzen 359; Bild. 421.
 Dibenzyldiselenid : Bild., Eig., Verh. 496.
 Dibenzyldisulfosäure : Verh. 681.
 Dibenzylketon : Verh. 534.
 Dibenzylmethan : Bild. 534.
 Dibromacetamid : Bild., Eig. 560.
 Dibromacetanilid : Darst. 725; Eig. 726.
 Dibromacetonitril : Bild. 561.
 Dibromäthylenbromür : Bild. 328.
 Dibromaldehyd : Darst., Eig. 503; Hydrat 504.
 Dibromanilin : Verh. 770.
 Dibrombenzoësäure : Darst., Eig., Salze 633.
 Dibrombenzol : Bild., Eig. 379, 728.
 Dibrombenzol, Meta- : Bild., Eig., Verh. 375.
 Dibrombenzole : Bild. 375; Eig., Verh. 376.
 Dibrombrenzweinsäure : Verh. 609.
 Dibromcarpen : Bild., Eig. 394.

- Dibromchrysen : Darst., Eig. 439; Verh. 440.
Dibromcinchonidin, zweifach-bromwasserstoffs. : Bild., Eig., Verh. 873.
Dibromdiallyltetrabromid : Darst., Eig. 855.
Dibromdiamidodiphenyl : Bild., Eig., Verh. 406.
Dibromdimethylphenylmethan : Bild., Eig. 426.
Dibromdimethylphenyltrichloräthan : Darst., Eig., Verh. 493.
Dibromdinaphtylmethan : Darst., Eig. 448.
Dibromdinitrodiphenyl : Bild. 405; Eig., Verh. 406.
Dibromdiphensäure : Darst. 665; Eig., Verh., Salze 666.
Dibromdiphenyl : Darst., Eig., Const., Verh. 405.
Dibromfluoren : Bild., Eig., Krystallf. 415.
Dibrommaleinsäure : Bild. 593, 594; Verh. 594, 599; Eig. 598.
Dibrommalonsäure : Darst., Eig., Salze 579; Verh. 580.
Dibrommethan : Darst., Eig. 316.
Dibrommethylantracen : Bild., Eig. 430.
Dibrommilchsäure : 504.
Dibromnitranilin : Bild., Eig. 728.
Dibromnitroäthan : Verh. gegen Hydroxylamin 309; Darst. 330.
Dibromnitrobenzol : Bild., Eig., Verh. 375.
Dibromnitrobenzole : Bild., Schmelzp., Krystallf. 376.
Dibromnitrobutan : Darst. 350; Eig. 351.
Dibromnitrokresole : Bild. 477.
Dibromnitromethan : Darst., Eig. 313; Const. 314.
Dibromnitroorcin : Darst., Eig., Baryumsalz 483.
Dibromnitrophenol : Verh. 461; Bild., Salze 463; Bild. 713.
Dibromnitropropan : Darst. 314; Eig., Const., Bild. 315.
Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure : Bild., Eig., Baryumsalz, Verh. 705.
Dibromorthodiazoparasulfotoluolsäure : Bild., Eig. 705; Verh. 706.
Dibromorthokresolparasulfosäure : Bild., Eig., Salze 706.
Dibromorthonitrophenol : Krystallf. 462.
Dibromorthosulfotoluolsäure : Bild., Eig., Salze 688.
Dibromoxypiperinid : Bild., Eig. 660.
Dibromphenanthrenchinon : Darst., Eig. 544.
Dibrompiperhydronsäure : Bild., Eig., Verh. 661.
Dibrompiperinid : Bild., Eig., Const., Verh. 657.
Dibrompropionsäure : Darst. 573; Eig., Salze, Aether 574; Verh. 575.
Dibrompropionsäure, β - : Umwandl. in β Monobromacrylsäure 584; Darst. 584, (2).
Dibromtoluidin : Bild. 697.
Dicarbonsäuren : Verh. 806.
Dichloracetanilid : Bild., Verh. 724.
Dichloraceton : Bild., Eig. 522.
Dichlorallylen : Verh. 584.
Dichloranilin : Bild., Eig. 373; Darst., Eig., salzs. 724.
Dichlorbenzol, Meta- : Darst. 371; Eig. 372.
Dichlorbenzol, Ortho- : Darst., Eig., Verh. 366; Bild. 371.
Dichlorbenzol, Para- : Bild., Eig. 364.
Dichlorbenzolsulfosäure, Meta- : Bild., Salze 675.
Dichlorbenzolsulfosäure, Ortho- : Bild., Salze 366.
Dichlorchinon : Bild., Const. 461.
Dichlorchrysen : Darst., Eig., Verh. 440.
Dichlordimethylphenylmethan : Bild., Eig. 428.
Dichlordiphenyläthylen : Bild., Verh. 419.
Dichloressigsäurebutyläther : Siedep. 559.
Dichloressigsäuremethyläther : Siedep. 559.
Dichlornitracetanilid : Darst. 724; Eig., Verh. 725.
Dichlornitranilin : Bild., Eig., Verh. 725.
Dichlornitrobenzole : Bild., Eig. 372, 373; Verh. 373, 374.
Dichlornitrophenol : Verh. 460.
Dichlorphenylendiamin : Bild., Eig. 747.
Di-p-chlorphenylharnstoff : Bild., Darst., Eig. 806; Verh. 807.
Di-p-chlorphenylsulfoharnstoff : Eig. 805.
Dichlorphtaleinphenolanhydrid : Darst., Eig., Verh. 492.
Dichlorpropionsäure : Bild., Eig. 340.
Dichlorpropionsäureäther : Verh. 572.
Dichte : siehe Gewicht, spezifisches.
Dicitronsäure : Bild. 618.

- Dicotyledone, versteinerte : Wärmeleitung 74.
 Dicyandiamid : Const., Verh. 787.
 Dicyandiamidin : Bild., Darst. 787, 788; Kupferverb. 787; Const. 787, 790; Salze 788 bis 790.
 Dicyandiphenyl : Darst., Eig. 782.
 Didym : Dissociation der Lösungen 97; Neutralisationswärme des Oxydhydrats 118; Lösungswärme des schwefels. 118; Spectrum 152; Verb. 256, 257, 259; Scheid. von Lanthan 256; Darst. von reinem Oxyd 259; Atomgew. 259; Werthigkeit 259, 261.
 Diffusion : Temperaturänderung bei der Diffusion von Gasen 30; von Gasen durch Seifenblasen 32; von Salzlösungen 36, 173.
 Digitalin : diuretische Wirk. 947; Nachw. 1025.
 Digitalisstoffe : Unters. 876.
 Dihydacrylsäure : Bild., Const. 589.
 Diisäthionamidosaure : Bild., Salze 843.
 Diisopropylketon : Eig., Verh. 531.
 Dijodnitrophenol : Bild., Eig., Natriumsalz 463.
 Dijodorthonitrophenol : Krystallf. 463.
 Dijodparaoxybenzoësäure : Bild. 643.
 Dijodphenol : Bild. 643.
 Dijodsalicylsäure : Verh. 641; Bild., Eig. 642.
 Dillöl : Zus. 919.
 Dimethoxylphenylmethan : Darst., Eig., Verh. 489.
 Dimethyläthylbenzolsulfosaure : Darst., Eig., Baryumsalz 401.
 Dimethyläthylelessigsäure : Darst. 616; Eig., Salze 617; Nitril 616.
 Dimethylamin : Vork. 719; Bild. 720.
 Dimethyläthylbenzol : Darst., Eig. 400.
 Dimethylanilin : Vork. 729; Verh. 730.
 Dimethylanilinsulfosaure : Darst. 682; Eig., Salze 683.
 Dimethylbenzhydrol : Bild., Eig. 427.
 Dimethylbenzol, Xylol, Para- : Darst., Eig., Verh., Derivate 387.
 Dimethylbenzophenon : Bild. 426; Eig., Verh. 427.
 Dimethyldiphenyldiamin : Bild. 734.
 Dimethylisobutylcarbinol : Darst. 355; Eig., Verh. 356; Jodür 356.
 Dimethyloxalursäure : Bild. und Eig. des Amids 838.
 Dimethyloxamid : Verh. 850.
 Dimethylparabansaure : Verh. 838.
 Dimethylphenyläthan : Darst. 431; Eig., Verh. 432.
 Dimethylphenyldichloräthylen : Bild., Eig., Verh. 433.
 Dimethylphenylketon : Bild. 432.
 Dimethylphenylmethan, Ditolylmethan : Darst. 425; Eig., Verh., Derivate 426.
 Dimethylphenyltrichloräthan : Darst., Eig. 432; Verh. 433.
 Dimethyltolylloxäthenammoniumchlorid-Platinchlorid : Bild., Eig. 751.
 Dimonobromphenyldichloräthylen : Krystallf. 3; Darst. 418; Eig. 419.
 Dimonobromphenyltrichloräthan : Krystallf. 3; Darst., Eig., Verh. 418.
 Dimonochlorphenyldichloräthylen : Krystallf. 3.
 Dimonochlorphenyltrichloräthan : Darst., Eig., Verh. 419.
 Dinaphtole : Verh. 490.
 Dinaphtylmethan : Darst. 446; Eig., Verh., Verb. 447; Derivate 448.
 Dinaphtylmonochloräthan : Verh. 448.
 Dinaphtylstilben : Bild., Eig., Verh. 448.
 Dinatriumphenol : Bild., Verh. 638.
 Dinitranilin, β - : Bild., Verh. 379; Bild., Eig. 467; siehe Dinitroanilin.
 Dinitroacettoluidid : Bild., Verh. 755.
 Dinitroacetylmessin : Bild., Eig., Verh. 391.
 Dinitroäthylsäure : Zinksalz 331; Verh., Const. 832.
 Dinitroamyloxysulfobenzid : Verh. 714.
 Dinitroanilin, α - : Eig. 729.
 Dinitroanilin, β - : Darst., Eig., Verh. 729.
 Dinitroanisol, β - : Bild., Verh. 379; Darst., Eig. 467.
 Dinitroanthrachinon-Chrysen : Bild. 438; Eig., Verh. 439.
 Dinitroazobenzoësäure : Bild., Eig., Verh., Salze, Aether 773.
 Dinitrobenzanilid : Darst. 742; Eig., Verh. 743.
 Dinitrobenzoësäure : Bild., Eig., Verh. 379, 383.
 Dinitrobenzoësäure : Verh. 633.
 Dinitrobenzoësäuren, 3 isomere : Bild., Eig., Verh., Const. 634; Darst. 635; Eig., Baryumsalze 636.
 Dinitrobenzol : Schmelzp. 378; Eig., Bild. 379, 729; Const. 378, 379, 380.
 Dinitrobenzol, Meta- : Darst., Verh. 367.
 Dinitrobenzol, Ortho- : Darst. 380; Eig., Verh. 381.

- Dinitrobenzol, Para- : Darst. 380; Eig. 381; Verh. 382.
 Dinitrobenzole : Schmelzp. 361.
 Dinitrobenzoylbenzoesäuren : Bild. 666, 667; Eig., Salze 667, 668.
 Dinitrobenzyltoluole : Bild., Eig. 422.
 Dinitrocarbanilid : Bild., Eig. 821.
 Dinitrochlorphenol : Nichtbild. 460.
 Dinitrochrysen : Darst., Eig. 441.
 Dinitrodiacetophenylendiamin : Bild., Eig., Verh. 746.
 Dinitrodimethylphenylmethan : Bild., Eig. 426.
 Dinitrodimethylphenyltrichloräthan : Bild., Eig. 433.
 Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan : Darst., Eig. 419.
 Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan : Krystallf. 4; Eig., Verh. 419.
 Dinitrodioxybenzol : Bild. 746.
 Dinitrodiphenyl, Diparanitrodiphenyl : Darst. 406; Eig., Verh. 407.
 Dinitrodiphenylguanidin : Bild., Eig. 821.
 Dinitrodiphenyltrichlorquarten : Bild., Eig. 435.
 Dinitrojodphenol : Baryumsalz 465.
 Dinitrokresol : Bild., Eig. 755.
 Dinitrokresole : Bild., Eig., Salze 477 bis 480.
 Dinitromesidin : Bild., Eig., Verh. 391.
 Dinitromesitylen : Bild., Eig. 391; Const. 392 (3).
 Dinitronaphtaline : Verh. 760.
 Dinitroparaäthyltoluole : Darst., Eig., Verh. 390.
 Dinitroparakresol : Bild. 696.
 Dinitroparaxylol : Bild. 387.
 Dinitrophenetol, β - : Bild., Eig. 467.
 Dinitrophenol : Bild. 651.
 Dinitrophenol, α - : Darst., Const. 467 (3).
 Dinitrophenol, β - : Darst., Const. 467 (3); Verh. 379, 467.
 Dinitrophenylendiamin : Bild., Eig., Salze, Verh. 746.
 Dinitropropan : Bild. 312.
 Dinitrosulfphenol : Bild., Ammonsalt 709.
 Dinitrosulfocarbanilid : Darst., Verh. 821.
 Dinitrotoluol : Const., Verh. 379; Verh. 383.
 Dinitrotolylphenylketon : Bild., Eig., Verh. 536.
 Diopaid : Aetzfiguren 7.
 Diorit : Vork. 1304.
 Dioritporphyr : Vork., Zus. 1306.
 Dioxäthentoluidin : Bild., Eig. 752.
 Dioxindol : Verh. 935.
 Dioxybenzoesäure : Verh., Const. 644; Bild. 714.
 Dioxybenzole : Schmelzp. 362.
 Dioxycinchonidin : Bild., Eig. 873; Salze 874.
 Dioxydibenzyl : Bild., Eig. 681.
 Dioxymaleinsäure : Bild., Silbersalz, Eig., Salze 599.
 Dioxymalonsäure : Darst., Eig., Salze 580.
 Dioxyphenyläthylen : Darst., Eig., Kaliumverb. 490.
 Dioxyphenyltrichloräthylen : Darst., Eig. 489; Verh. 490.
 Diparaamidodiphenyl : Bild., Eig., Verh. 764.
 Diparapikrylamin : Bild., Eig., Verh., Baryumsalz 785.
 Diphensäureäthyläther : Bild., Eig., Verh. 665.
 Diphenyl : Verh. beim Erhitzen mit Äthylen 359; Bild. 369, 665; Darst. 403; Derivate 403 bis 407; Cyanderivate 782.
 Diphenyläthan : Darst. 415; Eig., Bild. 416, 417.
 Diphenyläthylen, Isostilben : Bild., Eig., Verh. 416; Nichtbild 417.
 Diphenylamin : Fluorescenz 155; Verh. 722, 736, 765.
 Diphenylbenzhydrol : Bild., Eig. 450.
 Diphenylbenzol : Bild. 369.
 Diphenylbenzol, Iso- : Bild. 437; Eig., Dampfd., Verh. 438.
 Diphenylbenzol, Para- : Bild., Eig., Dampfd. 437; Verh. 438.
 Diphenylbenzophenon : Bild., Eig., Verh. 450.
 Diphenylcarbimid : siehe Carbodiphenylimid.
 Diphenylcarbonsäure : Bild. 663; Eig., Salze, Äther 664.
 Diphenylcyanamid, polymeres : Bild. 826, 828; Eig., Verh., Const. 829.
 Diphenyldibromäthan . Krystallf. 3.
 Diphenyldicarbonsäure : Bild. 664; Eig., Salze, Äther, Verh. 665.
 Diphenyldichloräthylen : Krystallf. 2; Bild. 417.
 Diphenyldimethyläthan : Bild. 389; Darst., Eig. 435.
 Diphenyldisulfid : Verh. 459.

- Diphenylendisulfid : Darst., Eig., Dampfd., Identität 410.
 Diphenylenketon : Const. 303; Bild. 414; Verh. 533.
 Diphenylenmethan, Methylendiphenyl : Bild. 413, 533; Darst., Eig., Pikrinsäureverb., Dibromderivat, Verh. 414.
 Diphenylenoxyd : Darst. 407; Eig., Dampfd. 408; Bild. 408.
 Diphenylensulfid : Darst., Eig., Verh. 409; Bild., Const. 410.
 Diphenylensulfon, Diphenylensulfoxyd : Bild., Eig. 410.
 Diphenylenverbindungen : Siedep. 18.
 Diphenylessigsäure : Unters. 665.
 Diphenylguanidin : Bild. 777, 803, 825; Const., Darst. 822; Verh. 823.
 Diphenylharnstoff : Bild. 822.
 Diphenylmethan : Verh. beim Erhitzen 360; Bild. 413; Bild., Eig., Verh. 532, 535.
 Diphenylmethandisulfosäure : Bild., Eig. 555.
 Diphenylmethylphenylmethan : Bild., Eig., Verh. 445; Oxyssäure 445.
 Diphenylmonobromäthylen : Bild., Eig., Verh. 417.
 Diphenylmonochloräthan : Verh. 416.
 Diphenylmonochlormethan : Bild., Verh. 413.
 Diphenylphenylenmethan : Bild., Eig. 445.
 Diphenylphenylketon, Diphenylbenzophenon : Bild., Eig., Verh. 450.
 Diphenylphenylmethan : Darst. 449; Eig., Verh. 450.
 Diphenylsulfid : Bild. 460.
 Diphenylthioharnstoff : Verh. 803.
 Diphenyltribromäthan : Krystallf. 2.
 Diphenyltrichloräthan : Krystallf. 2.
 Diphenyltrichlorquarten : Darst., Eig., Krystallf. 434; Verh. 435.
 Diphenyltrichlorquartendisulfosäure : Bild., Baryumsalz 435.
 Diphenylverbindungen : Siedep. 18.
 Diphosphenyssäure, Pyrophosphenyssäure : Bild., Eig., Verh. 856; Bild. 858.
 Dipropargyl : Verb. 354.
 Dissociation : von Salzlösungen 97 bis 103; krystallwasserhaltiger Salze 104 bis 108; Theorie 110.
 Diäthen : Vork., Zus. 1300.
 Disulfometholsäure : Bild. 301, 682; Baryumsalz 301.
 Dithiobenzoësäure : Bild. 646; Eig., Salze 647.
 Dithiodiprussiämsäure : Bild., Const., Verh. 791.
 Dithions. Kupfer, Kupferhyposulfat : Krystallf., Eig. 179.
 Dithions. Natron : Verh. 204.
 Dithiotriprussiämsäure : Bild., Const., Verh. 791.
 Dithymyltrichloräthan : Darst., Verb., Eig., Verh. 493 bis 495.
 Ditolyl, festes : Verh. beim Erhitzen 359.
 Ditolyl, flüssiges : Verh. beim Erhitzen 359.
 Ditolyläthylen : Bild., Eig., Verh. 434.
 Ditolyldiäthendiamin : Const. 753; Bild., Eig., Verh. 752.
 Ditolyldichloräthan : Krystallf. 1.
 Ditolylguanidin : Darst., Eig., Verh. 824.
 Ditolylmonobromäthylen : Bild., Eig. 434.
 Ditolylmonochloräthan : Verh. 434.
 Dolomit : Pseudom. 1285 bis 1287; Bild. 1295.
 Drachenblut : Lösungswärme in Weingeist 85.
 Drogen : Extrahiren von harzigen u. öligen 1198.
 Dualin : Wirk. 1123.
 Dünger : Düngesalz 1110; Wollabfälle 1144; Guano 1145; Zus. von phosphorsäure- u. stickstoffhaltigen Düngern, von europäischem Guano, von Phosphorit 1145; Kainit 1147; Braunkohlenabfälle 1147; Canalwässer, Cloakenmassen 1148.
 Dufrenoyt : Zus. 1241.
 Durol : Darst. 394.
 Duxit : Vork., Eig., Zus. 1284.
 Dynamit : Wirk. 1123.
 Edelopal : Vork., Spectrum 1245.
 Eier : Endosmose durch die Doppelmembran 36; Zers. 953.
 Eierstockcyste : Bestandth. des Inhalts 940.
 Einschlüsse : Bild., Umwandl. 1294.
 Eis : Anw. 1152; Verh. 1247; Zus. des Meereises 1319 bis 1323.
 Eisen : Passivität 128; Elektrizitätsleitung 136; molekulare Veränderung bei der Magnetisirung 145; Einw. von eisernen Röhren auf Wasser 182;

- Einw. von Säuren 265; Darst. von schwefelfreiem Ferrum hydrog. red. 266, von Ferrum oxydatum saccharatum solubile 266; Vork. im Blut u. in der Mils 928; Zustand im Blut 930; Nachw. 955; Best. 961, 983; Best. des Schwefels im Roheisen 967; Anal. 985, 986; Legirungen mit Kupfer 1075; Darst. u. Anw. eines kupferhaltigen 1079; siliciumreiches 1081; Gase im Eisen 1082; Zus. 1087; Aetzen 1090; Bronzierung 1094; chlorhaltiges 1095; Eisensäuerling 1335; Krystallgefüge 1343; Vork. 1847; Zus. 1848.
- Eisen, Spiegeleisen: Bild. von Kohlenwasserstoffen aus demselben 304.
- Eisenerze: Anal. 983.
- Eisenglanz: Vork. 1242; Krystallf., Bild. 1246.
- Eisengoldsulfocyanid: Bild., Eig. 800.
- Eisengranalien: Anw. 1084.
- Eisenkies: Krystallf. 1236; angebl. Pseudom. 1288.
- Eisenoxycarbonat: Bild., Zus., Eig. 268.
- Eisenoxyd: Einw. von Kohlensäure u. Cyan 266.
- Eisenoxydhydrat: Anw. 1199.
- Eisenoxydul: Best. 961, 984.
- Eisenoxydulanhydrosulfat: Darst., Eig., Verh. 267.
- Eisenplatin: Vork., Zus. 1280.
- Eisenquecksilbersulfocyanid: Bild., Eig. 300.
- Eisensesquisulfid: Bild., Zus. 266; Eig., Verh. 267.
- Eiweiß: Eig. einer Eiweißschicht 181; pathologische eiweißhaltige Flüssigkeiten 891; Verh. von Hühnereiweiß 891; Verh. mit Chloral 892; Eiweißferment 1058; siehe Albumin.
- Eklogit: Vork., Zus. 1299 bis 1801.
- Elasticität: von Kalkspath 44; Elasticitätscoefficienten der Metalle 45; Theorie der elastischen Nachwirkung 45.
- Elektricität: Leitung durch Glas 74; Erzeugung durch mechanische Ursachen 123; thermoelektrische Eig. symmetrischer Krystalle 123; durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleicher Elektroden in eine Flüssigkeit entstehende Ströme 123; Vorgänge in der galvanischen Kette 124; für die Contacttheorie wichtige Kette 124; Braunsteinelement 125; billige Kupfer-Zinkbatterie 125; Thermokette 125; Flüssigkeitsketten 125; elektromotorische Kraft des Palladiums in Gassäulen 126; Polarisation durch Chlor u. Wasserstoff 126; Polarisation einiger Metalle 127; Polarisation in der Combination von zwei Elementen verschiedener Art 128; Wirk. der Polarisation auf alternirende Ströme 128; Passivität des Eisens 128; Elektrolyse 130; Elektrocapillarität 131; Leitungswiderstand 136; Zerstreuung der Elektricität 140; diëlektrischer Zustand 141; Diëlektricitätsconstanten 142.
- Elemente: Natur derselben, Atomgewichte und Aequivalentzahlen 9; Werthigkeit 10; Verh. insbesondere der metallischen gegen Wasserstoff 295.
- Email: Darst. 1189.
- Emanationen: Zus. 1316.
- Emodin: Zus., Verh. 899.
- Enargit: Vork., Krystallf. 1289; Zus. 1240.
- Endosmose: durch die Doppelmembran der Vogeleier 36.
- Energie: 59.
- Epichlorit: Vork., Verh. 1803.
- Epidiorit: Zus. 1302.
- Epidot: Vork., opt. Eig. 1256.
- Equisetum hiemale: Zus. 906.
- Erbium: Neutralisationswärme des Oxydhydrats 118; Lösungswärme des essigs. 118; Spectrum 152; Verh. 260; Werthigkeit, Atomgew. 260, 261.
- Erde: Wirk. auf stickstoffhaltige organ. Substanzen 1148.
- Erdhars: Vork., Zus., Verh. 1191.
- Ergal: 60.
- Ergotin: Eig. 877; Darst. 916.
- Erstickung: durch sauerstoffarme Luft 926.
- Erucasäure: Vork., Verh. 920.
- Eruptivgesteine: 1302.
- Erweichungspunkt: Best. bei Legirungen 46.
- Erythrit: Verh. 306.
- Erythrobrenzcatechin: Darst., Eig., Verh. 468.

Erythrooxyanthrachinon : Bild., Darst. 542; Eig., Verh. 543.
 Erythrophyllgruppe : 159.
 Erzlagerstätten : Beschreibung 1295.
 Essig : Prüf. 1010; Fabrikation 1182.
 Essigäther : Darst. 548; Bild. 896; Prüf. 1005.
 Essigsäure : Neutralisationswärmen 117, 118; Verb. mit Br₂ + BrH 559; Best. 1008, 1009.
 Essigsäureäthyläther : Verh. gegen Brom 560.
 Essigsäuremethylether : Verh. gegen Brom 559.
 Essigs. Alkalien, dreifach- : Darst., Eig. 558.
 Essigs. Ammoniak : Dissociation der Lösungen 100; neutrales : Darst. 557; Eig. 558.
 Essigs. Eisen : Tinctura ferri acet. 558.
 Essigs. Eisenoxyd : Magnetismus und Dissociation der Lösungen 102.
 Essigs. Kupfer, Kupferacetat : Dissociation der Lösungen 97.
 Essigs. Natron : Volume der Lösungen 94.
 Essigs. Zink : Volume der Lösungen 95.
 Ettringit : Vork., Krystallf., Zus. 1282.
 Eucalypten : Darst., Eig., Verh., Umwandl. in Cymol 399.
 Eucalyptol : Darst., Eig., Zus., Verh. 918.
 Eucalyptusöl : Zus., Verh. 918.
 Endialytayenit : Vork., Zus. 1298.
 Eukrit : Vork. 1346, 1349; petrographische Beschreibung 1297.
 Excremente : von Fledermäusen 943.

 Färben : von Federn, von Garnen 1223.
 Fäulniss : Einfluss der Bacterien 1150, von Calciumphosphat 1151.
 Fahlunit : Pseudom. 1290.
 Famatinit : Vork., Zus. 1240, 1241; Eig. 1241.
 Farbe : Mischfarben 163; Einfluss der Farbe auf die Reducirbarkeit durch Licht 170; Färbung der Gläser 64.
 Farbstoffe : Pflanzenfarbstoffe 157; Lichtabsorption der Farbstofflösungen 161; Farbstoffe aus Phenolen 454 bis 457; Phlorein 474; gelbes Kaliumsalz eines

Dinitrokresols 479; Farbstoffe durch Einwirkung von Ammoniak auf Orcein 480; Safranin 765; Chrysenin 766; ein dem Magdalaroth analoger Farbstoff 778; Reindarst. der Krappfarbstoffe 915; Orlean-Farbstoff 915; Xylindrin 915; des Blutes 930; Harnfarbstoffe 934; Erk. der Theerfarbstoffe 1016; Prüf. gefärbter Stoffe 1018; Weinfarbstoff 1046, 1177; Indigo 1207, 1215; Vandykeroth 1208; Chromsäuregelb 1208; Dinglergrün 1209; Chromgrün 1209; Barytgrün 1210; Ägyptisches Blau 1210; Berlinerblau 1211; Erk. der feinen Vertheilung 1211; Orseillefarben 1212; Krappfarbstoffe 1212; künstl. Alizarin 1215; Lackmus 1216; Mercaptosäurefarben 1216; Anilinfarben 1217; Naphtalinfarbstoffe 1220; Cöculignon 1221; Verh. 1222; Tinte 1223.
 Faser, vegetabilische : Verh. 1199; Vork., Anw. 1201; Entfernung aus wollenen Stoffen 1203.
 Faserstoffe : Erk. 1081.
 Fassait : Pseudom. 1288, 1289.
 Faujasit : Pseudom. 1290.
 Faulbaum : Bestandtheil der Rinde 887, 911.
 Federn : Färben 1223.
 Fehling'sche Kupferlösung : Verh. 1030; Darst. 1030.
 Feigen : Feigenkaffee 1185.
 Feldspath : Vork. 1308; Eig., Zus. 1309; Feldspathe 1249 ff.
 Feldspathbasalte : Vork. 1306.
 Felsarten : Wärmeleitung 74.
 Felsen : Schliffe 1285.
 Felsit : mikroskop. Unters. 1302.
 Felsitporphyre, augithaltige : Zus. 1301.
 Ferment : aus den Wickensamen 907.
 Fermente : in Bienen 943; Fermente 948 ff.; Trennung der Verdauungsfermente 1057.
 Ferrocyankalium : Bild.-wärme 114; Lichtempfindlichkeit 171.
 Ferrocyanwasserstoff : Neutralisationswärme 118.
 Ferrocyanwasserstoffs. Anilin : Darst., Anw. 1218.
 Feste Körper : Dichtebest. 12.
 Fett : Bild. im Thiere 925; Emulsionen fester 945; Best. in der Milch 1048, 1049; Fettferment 1058; Gewg. 1161.

- Fettreihe, Nitroverbindungen** : Unters. 307.
Fettsäuren, Roh- : Gehalt an Neutralfett 1162.
Feuerungen : Einrichtung 1190.
Fibrin, Blut- : Verh. 889; Pankreasverdauung 935.
Fichtelgebirg : paläolithische Eruptivgesteine 1302.
Filtriren : 1061.
Firniss : Darst. 1197.
Flachs : Erk. 1031.
Flamme : Zerstreuung der Elektrizität 141; constante Normalflamme für photometrische Zwecke 146, Leuchten der Flammen 146; Demonstration von unverbranntem Gas im Innern 174; Vorlesungsversuche über umgekehrte Flammen 174; Leuchten 1195.
Flaschen : Reinigung 1084.
Fledermäuse : Zus. der Excremente 943.
Fleisch : Anal. 931; Anal. von Fleischextract 931; Conservirung 1153; Räuchern, Zus. von conservirtem 1155; Fleischextract 1158, 1157.
Flüsse : Verunreinigung und Gegenmittel 182.
Flüssigkeiten : Dichtebestimmung 12; Verdampfung 14; Gleichgewichtsgesetzen 33; Schwingungen von Oberflächen 33; Bewegungen gewisser Flüssigkeiten auf Wasser 33; Ausfluß in Capillarröhren 34; Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen 60; Wärmeleitung 75, 76; Apparat zur Best. der Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken 76; Elektrolyse nichtleitender 131; chem. Wirk. zwischen zwei durch eine capillare Scheidewand getrennten Flüssigkeiten 132; Best. der Brechungsindices 147.
Fluor : Best. 971.
Fluorarsen, Arsen-trifluorid : Unters. 230.
Fluorbor : Absorption durch Wasser 233.
Fluorborsäure : Nichtexistenz 233.
Fluorcalcium : Darst., Anw. 1133.
Fluoren : Darst., Const., Eig. 414; Verh., Pikrinsäureverb., Derivate 415.
Fluorescein, Phtalein des Resorcins : Darst., Eig., Erk. 491; Verh., Derivate 492.
Fluorkalium : Diffusion 38.
Fluorverbindungen : Anw. 1133.
Flussspath : Krystallf. 1283; Bild. 1295.
Flusswasser : Zus. 1323; siehe Wasser.
Foresit : Vork., Krystallf., Zus. 1265.
Formaldehyd : Bild. 503.
Formoguanamin : Darst., Eig. 818; Bild., Const. 820.
Fritillaria imperialis : Nectar der Blüten 944.
Fruchtsäfte : Unters. 1032.
Fruchtzucker : Best. im Rohrzucker 1027.
Früchte : Gährung 950.
Fuchsin : Darst. 757; Unterscheid. von Safranin 1018.
Fumarsäure : Bild. 598.
Futter : Verdaulichkeit 924.
Gährung : 948 ff.
Gallussäure : Verh. 270, 645; Reaction 644.
Galvanoplastik : 1092 bis 1094.
Gase : Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz 20 bis 29; Mischung 28; Ausdehnungscoefficienten einiger Gase 29; Temperaturänderung bei der Diffusion 30; unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen 49; Molekularbewegungen 60; Wärmeentwicklung bei der Verdichtung durch feste Körper 110; Verflüssigungs- und Erstarrungswärme 111; multiple Wärmeentwicklung bei der Einw. von Gasen 120; Elektrizitätsleitung 140; Zerstreuung der Elektrizität 140; Dielektricitätsconstanten 143; Lichtbrechungsverhältniß 148; Dispersion 149; Spectren erster und zweiter Ordnung 153; Apparate zur Gasanalyse, zur Destillation in einem Gasstrom, zur Condensation von Gasen 1059.
Gase im Eisen 1082, in Koks 1088; aus einem Brunnenschacht 1316.
Gaswasser : Zus. 1192.
Geheimmittel : Bestandtheile 910.
Gehlenit : Vork., Zus. 1257.
Gelaktin : Vork., Eig. 984.
Gelb : Chromsäuregelb 1208.
Gelsemin : Vork. 914.
Gelseminsäure : Vork. 914.
Gelsemium sempervirens : Wurzelbestandtheile 914.
Gemüse, grüne : Zus. 1166.
Gentisin : Verh., Verb. 901.

- Gentisinsäure : Bild., Zus., Eig., Verh. 901.
 Geraniën : Umwandl. in Cymol 899.
 Gerberei : Enthaarung der Häute 1168.
 Gerbsäure : Bild. 670; Wirk. auf Pflanzen 897; Best. 1088 bis 1088, 1041, 1046.
 Gerbstoff : Best. 1033.
 Geschützbronze : Verh. 1074.
 Gespinnstfaser, vegetabilische : Verh. 1199.
 Gesteine : Flüssigkeitseinschlüsse 60; Wärmeleitung 73; Anal. krystallinischer 960.
 Gewebe : Prüf. 1031.
 Gewicht : Einfluß gewisser Umstände 19.
 Gewicht, spezifisches : fester Körper 12; Best. 12, 1063; verschiedener Salzlösungen 88 bis 95.
 Gigantolith : Pseudom. 1290.
 Gismondin : Altersfolge 1264, 1265.
 Glas : Leitungsfähigkeit für Elektrizität und Wärme 74; Elektrizitätsleitung 137; Dielektritätsconstante 142; Kochen in Glasgefäßen 954; Reinigen der Glasgefäße 1060; Verh. 1076, 1185; Fabrikation 1183; krystallisiertes 1135; Färbung 1136; Glasgespinnstfabrikation 1138.
 Glauberit : Vork., Krystallf. 1280.
 Glimmer : Structur, Vork., Zus., Eig. 1258; Vork., Zus. 1800; Vork., Zus. 1809.
 Glimmerporphyr : Vork. 1304.
 Gluconsäure : Bild., Isomeres 879.
 Glucose : Vork. 881; Verh. 883.
 Glycerin : Wärmeleitung 76; Verh. 306; Brennbarkeit, Siedepunkt, Krystallf., Glycerinkalk, Glycerinäther 338; Dibromhydrin, Monochlorhydrin 339; Monochlorhydrinäthyläther 340; Aethylglycid, Monochloracetin, Chlorbromhydrin 340; Dichlorhydrin 340; Anw. 1005; Prüf. 1006, 1163; Darst., Eig. 1162.
 Glycerinarsenik : Anw. 229.
 Glycerinchlorobromhydrine : Verh. 573.
 Glycerinsäure : Chloranhydride 597.
 Glycocholsäure : Reindarst. 940.
 Glycocoll : Verh. 841, 842; Bild. 935.
 Glycogen, Leber- : Best. 1051.
 Glycol : Verh. 306, 328; Bild. 322; Verb. mit Chloral 510.
 Glycolchlorschwefelsäure : Bild. 511.
 Glycoldiformin : Darst., Eig., Verh. 549, 550.
 Glycolmonochlorhydrin : Verb. mit Chloral 510.
 Glycolsäure : Calciumsals 570.
 Glycolylsulfoharnstoff : Verh. 812.
 Glyoxal : Condensationsproduct 513.
 Gneifs : Wärmeleitung 73, 74.
 Gneisse : Zus. 1296; petrographische Beschreibung 1297.
 Gold : Darst. aus Tellurern 209; Vork., Zus. 293; Wiedergewg. aus goldarmen Böden 293; Verh. des Chlorids 293; Schwefelverb. 293; Goldprobe 1000; Best. 1001; Vergolden 1092; Anw. zur Glasfärbung 1137; Vork. 1230.
 Goldbronze : Darst. 1118.
 Gombopflanze : Anw. 1202.
 Granat : Krystallf. 1255; Zus. 1256; Vork., Zus. 1300.
 Granit : Verh., Bild. 1297; Zus. 1298.
 Granitporphyre : Vork., Zus. 1298.
 Graphit : sp. W. 64; Magnetismus 144; Best. 986; Vork., Zus. 1228.
 Grochait : Vork., Eig., Zus. 1247; Vork., Krystallf., Zus. 1247.
 Grün : Dinglergrün, Plessy's Chromgrün 1209; Barytgrün 1210.
 Grünerde : Vork., Zus. 1269.
 Grünkohl : Zus. 1166.
 Guajac : Lösungswärme in Weingeist 85.
 Guanamin : Darst. 817; Eig. 818; Bild., Const. 820.
 Guanidin : Verh. 787; Bild., Darst. 815, 816; Verh. gegen Säureanhydride 821.
 Guanidin, saures : Verb. mit Sarkosin 820.
 Guanidodikohlensäureäther : Bild., Eig., Verh. 819.
 Guanin : Vork. 942, 952.
 Guano : Unters. 1145; Zus. 1145.
 Guanolin : Bild. 819; Eig. 820.
 Guanovulit : Vork., Eig., Verh. 1281; Zus. 1282.
 Guarinit : Krystallf. 1269.
 Guayakanit : Identität 1241.
 Gummi : Bild. 895; Vork. 952; Anw. 1207.
 Gummi arab. : Lösungswärme in Wasser 85.
 Gummi, Kauri- : Vork., Eig., Verh. 923.

- Gummiharze : Verh. 921.
 Gusseisen, Roheisen : Anal. 986; Eig., Verh. 1075; Wärmecapazität 1079; Schmelzp. 1080; siliciumhaltiges 1080; Gasgehalt 1082; Umwandl. in Schmiedeeisen u. Stahl 1085, 1088; Aetzen 1091; Verkupfern 1093.
 Gutta Percha : Gewg., Eig., Anw. 1196.
 Gyps : Einfluss bei der Schwefelgewinnung 192; Lösl. 250; Bild. 250, 251; Verh. gegen Schwefel 1102; Erhärtung des gebrannten 1126; Vork., Bild. 1280; Vork., Zus. 1814.
 Gypslösung : Verh. 1170.
 Häleffinta : petrographische Beschreibung 1297.
 Hämatin : Verh. 935.
 Hämatoxylin : Verb., Anw. 915.
 Hämoglobin : Verh. 931.
 Häute : Enthaarung 1163.
 Hallit : Vork., Eig., Zus. 1266.
 Halloysit : Vork. 1263; Zus. 1264.
 Haloide : gegenseitige Verdrängung 48; Affinität der Halogenmetallverb. 48.
 Hanf : Erk. 1031.
 Harn : Farbstoff 935; neuer Körper 936; saure Reaction 937; nach Spargelgenuss 937; an Lepra Leidender 938; von Diabetikern 938; eines Kindes 938; ammoniakalischer 938, 939; nach Phosphorvergiftung 939; Unters. 1052 bis 1056.
 Harnfarbstoffe : Bild. 935.
 Harnsäure : Verh. 832, 843, 845; Const. 844; Best. 1052.
 Harnstoff : Verh. 784, 838; Bild. im Thierkörper 841; Erk., Best. 1052.
 Harnstoff der Milchsäuren : Vork., Const. 936.
 Harnstoffbenzoësäure : Bild. 807.
 Hartgummi : Dielektricitätsconstante 142.
 Harze : Extrahiren aus Drogen 1198.
 Hefe : Wachsthum u. Gährungserregung 948; Bild. 949; Verh. gegen Wasser 951; Bestandth. 952.
 Hefe, Bier- : Zus. 915.
 Hefevegetation : Wirk. 1021.
 Helecodea Leopoldii Lem. : Faser 1032.
 Hemithrène : Vork., Eig. 1298; Zus. 1299.
 Henryit : Zus. 1238.
 Heptylaldehyd : Bild. 921.
 Heptylalkohol, secundärer : Bild., Const., Eig., Verh. 356.
 Heptylen : Darst., Const., Eig., Verh. 356.
 Heptylverbindung : Bild. 305.
 Hessit : Vork., sp. G., Zus. 1231, 1232, 1233.
 Hexaglyoxalhydrat : Darst. 513; Const. 514.
 Hexamethyldiamidobenzoësäure : Darst. 852; Eig., Verh., Verb. 853.
 Hexamethyldiphenylmonochloräthan : Bild., Verh. 446.
 Hexamethylisostilben : Bild., Verh. 446.
 Hexane : Siedep. u. Structur 17.
 Hexanitroinosit : Bild., Eig. 887.
 Hexylalkohole : Siedep. u. Structur 17.
 Hexylen, aus Mannit : Eig., Identität 353.
 Hexylenbromür : Darst., Eig. 853.
 Hippursäure : Bild. 935, 937.
 Holz : Elektricitätsleitung 137; Gerbsäuregehalt 905; Conservirung 1198.
 Holz, versteinertes : Vork., Zus., Eig. 1292.
 Holzasche : Anal. 896.
 Holzessigs. Kalk : Prüf. 1009.
 Holzgeist : Darst., Anw., Prüf. 1185.
 Holzkohle : Selbstentzündung 1185.
 Honig : Zus. 944.
 Hopfen : Bestandth. 903.
 Hornblendeandesit : Vork., Zus. 1309, 1310.
 Hornstein : Vork., Verh., Zus. 1244.
 Huantajayit : Vork., Krystallf., Zus. 1283.
 Huminsäure : Vork. 897.
 Hyaenasäure : Vork. 942.
 Hyalit : Pseudom. 1289.
 Hydacryls. Natrium : Verh. 587.
 Hydantoinsäure : Bild. 841.
 Hydrate : der gelösten Säuren u. Alkalien in Lösungen 81 bis 84.
 Hydrazobenzoësäure : Verh. 773.
 Hydrobenzoïn : Darst., Eig. 516; Verh., Derivate 517, 518.
 Hydrobilirubin : Bild. 935.
 Hydrochinon : Const. 361; Darst. 470; Eig. 471; Verh. 544.
 Hydrochloroxycitraconsäure : Bild., Eig., Verh. 613.
 Hydromethanthrenchinon : Bild. 431.
 Hydropiperinsäure : Verh. gegen Brom 660; Const., Verh. 661.

Hydropyrocinchonsäure : Bild., Eig., Silbersalz 872.
 Hydroxycaprylsäure : Bild., Eig., Natriumsalz, Verh., Const. 621.
 Hydroxycaprylsäureamid : Bild., Eig. 778.
 Hydroxycaprylsäurenitril : Eig., Verh. 778.
 Hydroxylamin : Verh. gegen Dibromnitroäthan 309.
 Hydurilsäure : Verh. 784.
 Hypersthen : Krystallf. 1248.
 Hyposulfite : Best. 969.
 Hypoxanthin : Vork. 929, 952.

Imperatorin : Identität mit Ostruthin 908.

Imponderabilien : 59.
 Indican : Bild. im Harn 985.
 Indigblau : Bild. im Harn 984, 985.
 Indigo : Verb. 766; Unterscheid., Best. 1019; Färben 1207.
 Indigoschwefelsäure : Verh. 717.
 Indigroth : Bild. 985.
 Indium : Vork. 1227.
 Indol : Verh. 934; Bild. 935.
 Inosit : Verh. 886.
 Insecten : Verh. gegen Theeröl 1151.
 Ipomäinsäure : Identität mit Sebacinsäure 625.

Iridium : Ausdehnung einer Platin-Iridiumlegierung 71; Darst., Legierung mit Platin 1065.

Isäthionsäure : Bild. des Amids 847.

Isatin : Verh. 935.

Isenit : Vork., Zus. 1807.

Isoalloxansäure : Bild., Verh. 845.

Isoamidophenol : Bild. 731.

Isobromnitrodiphenyl : Darst., Eig. 406.

Isobuttersäure : Bild. 547, 900.

Isobutylalkohol : Senföl desselben 810.

Isobutyljodid : Verh. 562.

Isobutyramid : Bild., Eig. 850.

Isocrotonsäure : Const., Verh. 596.

Isocyankohlensäureäther : physiolog. Wirk. 554; Bild., Const. 555.

Isocyanphenylchlorid : Darst., Eig. 818; Verh. 814.

Isodiazoxybenzoesäure : Bild. 771; Eig., Verh. 772.

Isodinaphtyl : Verh. 446.

Isodinitrodiphenyl : Darst., Eig., Verh. 407.

Isoharnsäure : Verh. gegen Cyanamid 784; Const. 844.

Isohydrobenzoin : Darst., Eig., Verh. 516; Derivate 517, 518.

Isomorphie : Molekularvolume isomorpher Salze 11; Beziehungen 945.

Isomorphotropie : 5.

Isonitrophenol : Bild. 731, 732.

Isononylamid : Bild., Eig. Verh. 851.

Isononylsäure : Darst., Eig., Salze 623; Aether, Const. 624.

Isophtalsäure : Bild. 644, 650, 676; Chlorid 651.

Isophtalsäurephenyläther : Bild., Eig., Verh. 652.

Isopropylacetylen : Darst., Eig., Verh. 818.

Isopropylalkohol : Darst. 882; Nichtbild. 950.

Isosterismus : fester Körper 10.

Isostilben : siehe Diphenyläthylben.

Isoterebenthen : Darst., Eig. 897; Monochlorhydrat 897, 899; Dichlorhydrat, Dibromid 898; Siedep., Drehungsvermögen, sp. G. 898; Brechungsindex 899.

Itaconsäure : Darst. 607; Bild. 608; Const. 610.

Itadibrombrenzweinsäure : Const. 610.

Itaweinsäure : Bild. 614; Salze 615.

Jaborandi : Zus., Wirk., Verschiedenheit von *Philocarpus pinnatifolius* 912.

Jalappenharz : Lösungswärme in Weingeist 85.

Jamesonit : Vork., Verh., Zus. 1240.

Jaspis : Wärmeleitung 74.

Jervin : Vork. 912.

Jod : Verh. von Jodtinctur beim Aufbewahren 211; Verh. gegen Schwefel 211; Verh. 218; Best. 970, 971; Best. im Urin 1054; Gewg. aus Phosphoriten 1101; Vork. im Salpeter 1278.

Jodaniline : Schmelzp. 362.

Jodantimon, Antimonjodid : Unters. 231.

Jodarsensäure : Nichtbild. 230.

Jodbenzoesäure, Ortho- : Bild., Eig., Verh. 382.

Jodecyan : Bild.-wärme 114.

Joddibromvinyl : Bild., Eig., Verh. 827.

- Jodkalium** : Diffusion 88; Zers. von Lösungen durch Licht 171; Gewg. 240; Darst. von völlig neutralem 240; physiolog. Wirk. 946.
Jodkobalt, Kobaltjodid : Dissociation der Lösungen 97; Darst., Eig., Verh. 273.
Jodkohlenstoff : Darst., Eig., Verh. 284.
Jodkupfer, Kupferjodür : Bezugsquelle, Anw. 289.
Jodnitrophenole : Darst., Eig., Kaliumsalz 464.
Jodnitrophenolsulfosäure : Bild., Verh. 709.
Jodnitrosulfophenol : Bild., Salze 712.
Jodoform : Darst. 317.
Jodoxybenzoësäure : Darst., Eig., Salze 643.
Jodparaoxybenzoësäure : Bild. 643.
Jodphenole : Schmelzp. 362.
Jodphosphor, zweifach- : Verh. 225.
Jodquecksilber, Quecksilberjodid : Darst. von rothem 285; Verb. mit Chlor-silber 293.
Jodsäure : Volume der Lösungen 95; Const. 211; Bild. 213; Darst. 249.
Jodsalicylsäure : Schmelzp. 642.
Jods. Kalk : Darst., Eig. 249.
Jodsilber : Wirk. der Wärme 72; Lichtempfindlichkeit 168, 169, 171.
Jodsubstitutionsproducte : Darst. 306.
Jodthallium : Verh. 279; Bild. von Thalliumjodürjodid 280.
Jodthiobenzol : Bild., Eig. 459.
Jodtoluol, Ortho- : Darst., Eig., Verh. 382.
Jodwasserstoff : Absorptionswärme durch Kohle, Lösungswärme 111; Bild., Darst. 211.
Jogynait : Vork. 1276.
Jordanit : Vork., Zus. 1289.
Jute : Verh., Zus. 906; Vork., Gewg., Anw., Bleichen, Eig. 1200; Zus., Anw. 1201.
Kältemischungen : Ursachen und Abhängigkeit der Temperaturerniedrigung 85.
Kaffee : Keimen der Bohnen 895; Prüf. 1040, 1042, 1043; Surrogate, Verfälschungen 1185.
Kainit : Anw. als Dünger 1147.
Kalium : Verb.-wärme mit Wasserstoff 112; Absorptionsspectrum des Dampfes 161, 162; Demonstration der grünen Farbe des Dampfes 176; Explosion auf Wasser 179; Absorption von Wasserstoff 238; Best. 978, 989.
Kaliumeisencyanür : Bild.-wärme 114.
Kaliumpseudonitropropan : Verh. 814.
Kalium-Wismuthjodid : Anw. 1019; Darst., Verh. 1020.
Kalk : Einw. auf Schwefelkohlenstoff 235; Lösl. in Wasser 242; Best. 982.
Kalk-Alabaster : Wärmeleitung 74.
Kalkphosphate : Vork., Zus. 1272.
Kalkspath : Elasticität 44; Altersfolge 1264; Vork., Krystallf. 1276; Bild. 1295.
Kaolin : Anw. 1178; Structur, Anal. 1261; Vork., Zus. 1262, 1263.
Kararfveit : Vork., Eig., Zus. 1278.
Kartoffeln : Best. der Stärke 1031; Einfluss der Zubereitung 1165.
Kastanie : Einfluss des Bodens auf das Wachsthum 904.
Kastanie, Rofs- : Bestandtheile 914.
Katalytische Wirkungen : Wesen derselben 46.
Kali : Wirk. 895.
Katzenaugen : Structur 1244.
Kauri-Gummi : Eig., Verh. 923.
Kautschuk : Dielektricitätsconstante 142.
Kawaïn : Vork., Const. 912.
Kawawurzel : Bestandtheile 912.
Keratophyr : Zus., Vork. 1303.
Kessel : Speisewasser und Kesselstein, Explosionen 1096, 1097.
Kieselsäure : krystallinische 235; Bild. 1295.
Kieselsäure-Butyläther : Darst., Eig., Verh. 849.
Kiesels. Natron : Anw. 1116.
Kiesels. Thonerde-Natron : Dialyse einer Lösung 285.
Kieselsinter : Vork., Zus. 1245.
Kieselsteine : Vork. in der Kreide 286.
Kino : Lösungswärme in Weingeist 85.
Kirschen : Amygdalingehalt der Kerne 887, 911.
Kirschlorbeer : Bestandtheile der Blätter 887, 911.
Kirschwasser : Prüf., 1047, 1181.
Kitt : Darst. 1116.
Klee : Erntezeit von Rothklee, von Luzerner Klee 1149.

- Klinechlor : Krystallf., Zus., sp. G. 1267.
 Knallgas : gefahrlose Darst. und Verbrennung 181.
 Knallquecksilber : Verh. gegen Anilin 776.
 Knochen : Zus. des Knochenphosphats 262; Const. des Knochenphosphats 926; Zus. der Knochen 928; Zus. von Büffelknochen 928.
 Knochenkohle : Wirk., Zus. 1170.
 Kobalt : molekulare Veränderung bei der Magnetisirung 145; Bromide und Jodide, Chlorid 278; Verh. gegen Wasserstoff 295.
 Kobaltschweflige. Salze : Darst., Eig., Zus. 198.
 Kochsalz : Einfluß auf Thiere 924.
 Kohl : Zus. 1166.
 Kohle : sp. W. 64; Wärmeentwicklung bei der Absorption von Gasen 111; Verh. gegen Wasser 112; Diamagnetismus von Holzkohle 144; Demonstration der oxydirenden Wirk. 175; Härte der Zuckerkohle 284; Best. des Schwefels der Mineralkohlen und Koks 967; Anal. der Thierkohle 977; Knochenkohle 1170; Thierkohle 1171; Holzkohle 1185.
 Kohlen, japanische : Vork., Zus., Eig. 1188.
 Kohlen, vom Cap Breton : Zus. 1189.
 Kohlenoxyd : Zusammendrückbarkeit 20; unvollkommene Verbrennung von Gemischen desselben 49; Verbrennungstemperatur 58; Dielektricitätsconstante 143; Lichtbrechung 149; Dispersion 150; in Koks 1083.
 Kohlensäure : Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 29; Ausdehnungscoefficient 29; Absorption durch Salzlösungen 43; Absorptionswärme durch Kohle, Lösungswärme, Erstarrungswärme 111; Dielektricitätsconstante 143; Lichtbrechung 149; Dispersion 150; Verh. 284; Kohlensäuregehalt von Kajütenluft 284; Ausscheidung bei Pflanzen 895; Best. 977, 978; in Koks 1083.
 Kohlens. Ammonium, saures : Lösl. 98; Diss. der Lösungen 99.
 Kohlens. Eisenoxyd, basisches : Bild., Zus., Eig. 268.
 Kohlens. Kali : Diffusion 88; Lösungswärmen 79; Darst. von reinem 240.
 Kohlens. Kali, neutrales : Best. 979.
 Kohlens. Kali, saures : Lösl. 98; Dissociation der Lösungen 99; Best. 979.
 Kohlens. Kalk : Lösl. 250; Einw. auf phosphors. Kalk u. auf Superphosphate 251.
 Kohlens. Natron : Volume der Lösungen 95; Elektrolyse 180; Darst. von reinem 241.
 Kohlens. Natron, doppelt-, saures, Natriumdicarbonat : Lösl. 98; Dissociation der Lösungen 99; Elektrolyse 180; Demonstration der Bild. 175.
 Kohlens. Propyl : Bild., Eig. 888.
 Kohlenstoff : Verbrennungstemperatur 58; sp. W. 63, 64; Best. 985, 986; Best. im Eisen 1084.
 Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$: Const. 435.
 Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$: Bild., Eig. 442.
 Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$: Darst., Eig., Verh. 545.
 Kohlenwasserstoffe : unvollständige Verbrennung 54; Entzündlichkeit 55; Oxydation 808; Bild. aus Spiegeleisen 804; Anal. schwerflüchtiger 1018.
 Kohlenwasserstoffe, aromatische : Verh. beim Erhitzen 859.
 Koks : Best. des Schwefels 967; Gase in Koks 1083; Zus. 1083.
 Koprolithe : Zus. 1272.
 Koprolithenkalk : Vork., Zus. 1314.
 Korksäure : Bild. 358.
 Korksäureäthyläther : Darst. 622.
 Korksäuren : verschiedene 622.
 Kosin : Vork., Eig., Verh. 900; Const. 901.
 Krapp : Reindarst. der Farbstoffe 915; Farbstoffe 1212.
 Kraut : Zus. 1166.
 Kreatin : Reactionen 839.
 Kresol : Bild., Eig. 569.
 Kresol, Ortho- : Farbstoff 457; Eig., Darst., Bild. 476.
 Kresol, Para- : Farbstoff 456.
 Kresol, aus Steinkohlentheer : Derivate 476, 477.
 Kresolsulfosäuren : Darst., Kaliumsalze 476; Verh. 477.
 Kresotinsäure, Ortho- : Schmelzp. 476.
 Kresse, Brunnen- : Ätherisches Oel 781.
 Kresse, gewöhnliche, Gartenkresse : Ätherisches Oel 780.
 Kresse, Kapuciner- : Ätherisches Oel 780.

- Kreuzbeere : Saft 917.
 Kryokonit : Vork., Eig. 1341; Zus. 1842.
 Kryolith : Anw. 1138.
 Krystallisation : Wärmeentwicklung 80.
 Krystallkunde : Morphotropie u. Isomorphotropie 1 bis 5; Krystallzonen 5; Lösungsfiguren an Krystallflächen 6; Aetzfiguren hemimorpher Krystalle 7; krystallographische u. chem. Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen- u. Schwefelarsenverb. 7; Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallf. 8; thermoëlektr. Verh. u. Krystallf. 8; secundäre Krystallflächen 9; thermoëlektrische Eig. symmetrischer Krystalle 128; krystallographisch-chem. Unters. unorgan. Verb. 177.
 Kumys : Bild. 950.
 Kupfer : Einw. auf Schwefelmetalle 238; Anal. 992; Best. 995; Gewg. 1071; Legirungen mit Zinn 1071, mit Eisen, mit Zink 1075; Vergolden u. Versilbern desselben 1092; Verkupfern 1092, 1098; Anw. zur Glasfärbung 1137; Krystallbild. 1229.
 Kupferjodür : Bezugsquelle, Anw. 239.
 Kupferkies : Krystallf. 1237.
 Kupfermanganers : Zus., sp. G. 1248.
 Kupferoxyd : Neutralisationswärme 117, 118; Verh. gegen Aether 276.

 Labrador : Vork., Zus. 1253.
 Lachs : Zus. der Samenfäden des Rheinlachs 941, 942.
 Lack : Goldlack für Leder 1217.
 Lackmus : Darst. von Extract 1216.
 Lactamid : Bild. 576.
 Lactid : Dampfd., Verh., Const. 576; Eig., Bild. 577.
 Laktoprotein : Nichtvork. 934.
 Laming'sche Massen : Verh. 213; Anw., Zus. 1193.
 Lamprophyr : Zus. 1808.
 Lanarkit : Zus. 1279.
 Lanthan : Neutralisationswärme des Oxydhydrats 118; Lösungswärme des schwefels. 118; Spectrum 152; Verb. 256 bis 258; Scheid. von Didym 266; Darst. von reinem Oxyd 257; Atomgew. 257; Werthigkeit 258, 261.
 Laurocerasin : Vork., Darst., Eig. 887; Verh., Zus. 888, 911.
 Laurostearin : Zus. 628.
 Leadhillit : Identität mit Maxit, Zus., Eig. 1282.
 Lebendige Kraft : Aequivalente 59.
 Leber : chem. Wirk. 940; Best. des Glycogens 1051.
 Leberthran : Erk. 1012.
 Lecithine : opt. Verh. 941; Vork. 941.
 Leder : Goldlack für dasselbe 1217.
 Ledum palustre : ätherisches Oel 920.
 Legirungen : Best. des Erweichungspunkts u. Schmelzp. 46; Anal. von japanischen 236; Einw. von Salzsäure auf Blei-Antimonlegirungen 237; Anal. 958; Goldlegirungen auf nassem Weg 1064; Amalgamation von Silbererzen 1064; Legirung von Platin u. Iridium 1065, von Wismuth mit Alkalimetallen 1070, von Kupfer u. Zinn 1071.
 Lehm : Zus. 1131.
 Leichen : Alkaloid 877, 1020.
 Leim : leimgebende Gewebe als Nahrungsmittel 926; Zus. 1164.
 Leinen : Prüf. 1031.
 Leinöl : Prüf. 1012, 1048.
 Leinölfirnis : Darst. 1197.
 Lepidium sativum : ätherisches Oel 780.
 Leptynit : Wärmeleitung 73.
 Leptynolith : Wärmeleitung 73.
 Leuchtgas : Verh. 270; aus Paraffinöl 1191; Gewg. 1192; Gaswasser 1192; Laming'sche Masse 213, 1193; Verbrennungsproducte der Verunreinigungen 1194; unvollständige Verbrennung 1194.
 Leucin : Vork. 851, 907, 952; Bild. 985.
 Leucinsäure : Bild., Eig. 618.
 Leucinsäurenitril : Bild., Eig. 777; Verh., Const. 778.
 Leucinsäurenitril, wahres : Bild., Verh., Eig. 618.
 Leucophyr : Zus. 1302.
 Leukämie : 929.
 Levulinsäure : Darst. 604; Eig., Verh., Salze 605; Nachw. 605; Bild. 606; Const. 607.
 Lichnoxanthingruppe : Glieder derselben 159.
 Licht : Einw. auf die Elektricitätsleitung des Selens 137; constante Normalflamme 146; Leuchten der Flammen 146; Beleuchtung opaker Körper 146; Phosphorescenz 147; Brechung u. Dispersion 147; Krystalloptik 150;

- elliptische Polarisation 150; Dichroismus 151; spektroskopische Apparate 152; Spectraluntersuchungen 152; Gasspectren 153; meteorologische Spectroskopie 154; Fluorescenz u. Absorption 155; Pflanzenfarbencunde 157; Fluorescenz u. Absorption von Lösungen u. Mischungen 161, von Dämpfen 161; Circularpolarisation 163; chem. Wirk. des Lichts 166; Einfluss auf Vegetation 895.
- Lignit : Zus., Verh., Eig. 1186.
- Lignum Campechianum : Darst. des Extracts 916.
- Lithium : Verh. gegen Wasserstoff 239; Vork. 241; Best. 980.
- Lithofracteur : Wirk. 1123.
- Löffelkraut : ätherisches Oel 809.
- Lösungen : capillarer Ausfluss von Salzlösungen 35; übersättigte Lösungen 42; Absorption des Ammoniaks durch Salzlösungen 43, von Kohlensäure 43; Wärmeentwicklung beim Lösen bei verschiedenen Temperaturen 77, beim Verdünnen 79; Best. der sp.W. verdünnter Lösungen 80; Lösungswärme von Salpetersäure 81, von Schwefelsäuredihydrat 82, der vier Weinsäuren 82; Bestehen von Säurehydraten in wässrigen Lösungen 81 bis 84, von Alkalihydraten 84; Lösung amorpher oder nicht deutlich krystallinischer Substanzen 84; Volumänderung beim Lösen von Salzen 88 bis 95, von Jodsäure 95, von Ueberjodsäure 96; Absorptionsspectren u. Const. von Salzlösungen 96; Dissociation von Salzlösungen 97 bis 103; Magnetismus 100; Fluorescenz u. Absorption 161.
- Loxoklas : Vork., Eig., Zus. 1250.
- Ludwigit : Vork., Eig., Zus. 1278.
- Luft : Zusammendrückbarkeit 20, 28; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 29; Ausdehnungscoefficient 29; Diffusion verschieden feuchter 32; Einfluss der Temperatur auf die Reibung 38; Dielektricitätsconstante 143; Lichtbrechung 149, 150; Dispersion 150; Demonstration der oxydirenden Wirk. 174; Menge u. Zus. des atmosphärischen Staubs 181; Zus. einer Bergwerksluft 926.
- Luftpumpen : 1060.
- Lupulin : Vork., Eig., Verh. 904.
- Luzonit : Vork., Eig., Zus. 1240, 1241.
- Lycopodium complanatum : Zus. 906.
- Lycopodium dendroideum : Zus. 905.
- Maclura aurantiaca : Gerbsäuregehalt 905.
- Magdalaroth : ein demselben analoger Farbstoff 773.
- Magen : Erk. freier Säuren im Magensaft 1057.
- Magensaftsäure : Quelle derselben 926.
- Magentafuchsin : Unterscheid. 1018.
- Magnesia : Darst. 253.
- Magnesium : Wirk. von Magnesiumlicht 168; Legirung 269; Verh. 295; Nachw. 955; Scheid. 981.
- Magneteisen : Pseudom. 1285 bis 1287.
- Magneteisenstein : Zus. u. Anw. eines thonerdereichen 1078.
- Magnetismus : von Lösungen 100; Auflösungsversuche an Stahlmagneten 144; elektrolytisch dargestellte Magnete 144; molekulare Veränderungen bei der Magnetisirung von Eisen, Nickel u. Kobalt 145.
- Magnetkies : Pseudom. 1285 bis 1287.
- Magnochromit : Vork., Krystallf., Zus. 1247.
- Mais : Brandpilz 915.
- Maischen : Apparat 1179; Maischbrennapparat 1180.
- Makrochordion tinctorium : Faser 1032.
- Malachit : Wärmeleitung 74.
- Malonamid : Bild., Eig., Verh. 579.
- Malonamins. Ammonium : Bild. 579.
- Malonsäure : Darst. 577, 578.
- Malonsäureäthyläther : Verh. 578.
- Malonsäuremethylether : Darst., Eig. 578; Dampfd., Verh. 579.
- Malons. Kali : Darst., Verh. 578.
- Maltose : Darst., Eig. 884.
- Malz : Anal. 1178.
- Malzextract : Lösungswärme in Wasser 85.
- Mandeln : Syrup 917.
- Mangan : Legirungen 269; Best. 987, 988.
- Manganoxyd : Wirk. auf die Farbe des Glases 1136.
- Manganrückstände : Regeneration 271.
- Mangansuperoxyd : Regenerirung 1098.
- Mannit : Drehungsvermögen von Lösungen 166; Verh. 550, 886; Rotationsvermögen 884; Aether 886; Vork. 914.

- Mannitan** : Darst., Eig., Verh. 885; Bild. 886.
Manniton : Darst., Eig., Verh. 886.
Margarit : Structur 1258.
Markasitreihe : Krystallf. 7.
Marmolit : Vork., Eig., Zus. 1259.
Maxit : Identität mit Leadhillit, Zus., Eig. 1282.
Meconsäure : Krystallf. 619; Verh. 670; Vork. 911.
Meerwasser : Zus. 1316 bis 1319.
Mehl : Fabrikation 1164.
Meisterwurzel : Bestandth. 902.
Melam : Const., Verh., Bild. 790.
Melamin : Verh. 784; Bild. 790, 791.
Melamin, tetratolnylirtes : Bild. 824.
Melaminargentnitrat : Verh. 791.
Melamindiargentnitrat : Bild., Eig., Verh. 791.
Melanglanz : Vork., Zus. 1289.
Melanilin : Krystallf. 798.
Melaphyr : Zus. 1305.
Meteoreisen : Krystallgefüge 1848.
Mellonkalium : Bild. 790.
Membran : Endosmose durch die Doppelmembran der Vogeleiern 36.
Mercaptane : Aether derselben 548.
Mercaptosäuren : Farbstoffe 1216.
Mercuriddiphenylammonchlorür : Bild. 744.
Mercuridphenylammonchlorür : Bild., Eig. 744.
Mesaconsäure : Bild. 608; Darst., Verh. 616.
Mesadibrombrenzweinsäure : Verh., Identität 616.
Mesadichlorbrenzweinsäure : Identität 616.
Mesitylen : Const. 891, 892; höhere Homologe 400; Bild. 580.
Mesitylensäure : Bild. 401.
Mesityloxyd : Bild. 527; Verh. 580.
Mesolith : Altersfolge 1264.
Mesotyp : Pseudom. 1290.
Messing : Verh. 1075; eisenhaltiges 1077.
Metaamidoorthosulfotoluolsäure : Bild., Eig., Salze, Verh. 749; Const. 750.
Metabromorthosulfotoluolsäure : Darst., Eig., Salze 691; Chlorid, Amid, Verh. 692.
Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure : Derivate 693.
Metaceton : Vork. 868.
Metachlorphenol : Monosulfosäuren 709.
Metalle : Wärmeausdehnung 70; elektrische Polarisation 127; Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit 136; Fraunhofer'sche Linien 150; galvanoplastische Ueberzüge 1092 bis 1094; chlorhaltige 1095; Verh. glühender in wässrigen Lösungen von organ. Subst. 1096; Anw. zur Färbung von Glas 1136.
Metalloxyde : Best. 959.
Metallsalze : Verh. gegen Schwefelwasserstoff 119.
Metamerie : Siedep. u. Structur metamerer Körper 15.
Metamidoorthosulfotoluolsäure : Bild., Eig., Salze, Verh. 699.
Metanitrodichlorphenolkalium : Zus. des krystallisirten 460.
Metanitrodiphenyl : Darst., Eig. 405.
Metanitroparatoluidin : Bild., Eig., Verh. 748.
Metanitrotoluol : Bild., Eig., Verh. 748.
Metasantonin : Bild., Eig. 898.
Metastyrol : Bild. 889.
Metatoluidin : Verh. 699; Darst. 747; Eig., Salze 748; Verh. 749.
Metatoluidindisulfosäure : Verh., Salze 700; Bild. 749, 750; Salze, Eig. 750.
Metatoluidinsulfosäure : Bild., Eig., Salze, Verh. 749; Const. 750.
Meteoriten : Vork., Eig., Zus. 1340 bis 1349.
Methanthren : Darst., Eig. 480; Verh. 431.
Methanthrenchinon : Bild., Eig., Verh. 431.
Methionsäure : Bild. 682.
Methylacetanilid : Darst. 729; Eig., Verh. 780.
Methyläther : unvollkommene Verbrennung 54, 56; Darst. 816.
Methylal : Verb. 489.
Methylalkohol : Darst. von reinem 572; siehe auch Holzgeist.
Methylamin, Mono- : Vork. 719; Bild. 720.
Methylanilin : Reindarst. 729; Eig., Verh. 780.
Methylanilinsulfosäuren : Darst., Eig., Salze 682, 684.

- Methylantracen** : Darst., Eig. 428; Verh. 429, 430; Bild. 430, 432.
Methylchlorid : Bild. 320.
Methyldiäthylbenzol : Eig., Tribromderivat, Verh. 401.
Methyldiglycolamidsäure : Bild. 843.
Methyldiphenylamin : Verh. 736.
Methylendiphenyldiamin : Darst. 733; Eig., Verh., schwefels. Salz 734.
Methylenjodid : Verh. 720.
Methylhexylcarbinol : Oxydation 856.
Methylhexylketon : Bild. 921.
Methylhydantoïn : Bild. 840; Schmelzpt. 842, 843.
Methylhydantoïnsäure : Bild., Verh. 840, 841, 842, 843.
Methylisobutylaceton : Bild. 856.
Methylisopropylketon : Bild., Eig., Verh. 531.
Methylkresolsulfosäure : Bild., Baryumsalz 704.
Methyloxäthentoluidin : Bild., Eig., Platinsalz, Verh. 751.
Methyloxysulfobenzid : Verh. 713.
Methylphenäthylketon : Bild. 567.
Methylphenylketon : Bild. 567.
Methylphloretinsäure : Darst., Methyläther, Eig. 654; Salze, Verh. 655.
Methylpropylketone : Siedep. u. Structur 17.
Methylpsendobutylaceton : Darst., Identität mit Pinakolin 529.
Methylsulfid : Verh. gegen Bromessigsäure 560; Verh. 561.
Methylthetin, bromwasserstoffs. : Bild., Const. 560.
Methyltriglycolamidsäure : Bild. 843.
Methylwasserstoff, Grubengas, Sumpfgas : unvollkommene Verbrennung 54, 56.
Meymacit : Vork. 1241; Zus. 1242.
Micodermen : Bild. 952.
Mikroskopie : Unters. von Gesteinen 1294.
Milarit : Zus. 1257.
Milch : Bild., Zus. 981 bis 983; Gerinnung, Bestandtheile 983; Verh. 984; Gährung 950; Unters. 1045; Prüf. 1048, 1049; condensirte 1158, 1159; Eig. verschiedener 1159.
Milchsäure : Verh. 577.
Milchsäureäther : Verb. mit Chloral 321, 511.
Milchzucker : alkoholische Gährung 950.
Milz : Eisengehalt 928; Veränderung des Blutes in derselben 929.
Mineralchemie : Unters. 1227.
Mineralien : erzbegleitende 1295.
Mineralschmieröle : Darst. 1190.
Miriquidit : Vork., Eig., Zus. 1276.
Mischungen : Absorption und Dispersion 161.
Mörtel : Zus. 1125.
Mohn : Zus. 911.
Molekül : Molekularvolumen isomorpher Salze 11; Molekularvolumen des Kristallwassers 11; Abstände der Molekülmittelpunkte 44; Molekularbewegungen 60; Molekularwärmen 63; Abhängigkeit der Spectralerscheinung von der Molekularstruktur 163.
Molybdän : Arsenmolybdänsäuren 281, 282.
Molybdänblei : Zus. 1271.
Molybdäns. Ammoniak : Anw. 167.
Molybdäns. Natron : Verh. 284.
Monacetbernsteinsäureäther : Bild., Eig. 568.
Monäthyläthylidenglycol : Verh. gegen Chloral 511.
Monamine, aromatische : Synthese 721.
Monhydroxyldiphenyl (Oxydiphenyl) : Darst., Eig. 485.
Monoacetylgllycol : Bild. 322.
Monoacetylmorphin : Bild. 863; Eig., Verh. 864.
Monoamidodiäthylidensulfobarnstoff : Bild. 804.
Monobenzoyl- β -Dinaphtol : Bild., Eig., Verh. 491.
Monobromacenaphten : Bild., Eig., Verh. 411.
Monobromacetylenaphtalin : Bild., Const., Eig., Pikrinsäureverb., Verh. 412.
Monobromacrylsäure, α - : Darst., Eig., Verh. 576.
Monobromacrylsäure, β - : Bild. aus Dibrompropionsäure 585; Eig., Salze 585; Aether 586.
Monobromacryls. Kalium : Darst., Eig. 575.
Monobromalizarin : Darst., Eig. 485; Verh. 486.
Monobrombuttersäure : Darst., Siedep. des Aethers 591; Verh. derselben 596.
Monobromcampher : Darst. 538; Eig., physiolog. Wirk. 539.
Monobromcarpen : Bild., Eig. 394.

- Monobromdiphenyl : Darst., Eig. 408.
 Monobromessigsäureäther : Bild., Verh. 577.
 Monobromisobuttersäureäthyläther : Eig. 592.
 Monobromitaconsäure : Const. 610.
 Monobromnaphtalsäure : Bild., Eig., Verh., Imid 663.
 Monobromnitroäthan : Darst., Siedep. 814.
 Monobromnitrobutan : Bild. 850.
 Monobromnitromethan : Darst., Eig. 818.
 Monobromparaxylol : Darst., Eig., Verh. 887.
 Monobrompiperonal : Bild. 659; Verh. 660.
 Monobrompiperonylsäure : Bild., Eig. 660.
 Monobrompseudonitropropan : Darst., Eig., Const. 814; Bild. 815.
 Monobromtriphenylbenzol : Bild., Eig. 449.
 Monochloracetalurethan : Bild., Eig. 792.
 Monochloraceton : Bild., Eig. 522.
 Monochloracrylsäureäther : Bild., Eig. 586; Verh. 586, 587.
 Monochlorangelactinsäure : Darst., Eig. 607.
 Monochlorbutylbenzol : Darst., Eig. 894.
 Monochlorcitramalsäure : Verh. 610; Bild. 615.
 Monochlordiphenyl : Darst., Eig. 404.
 Monochloressigäther : Verh. 568, 578.
 Monochloritamalsäure : Verh. 614, 615.
 Monochloroxaläthylin : Bild., Eig., Verh. 849.
 Monochloroxalmethylin : Bild., Eig., Verh. 850.
 Monochlorpropionsäure : Bild. 336.
 Monochlorvaleralurethan : Bild., Eig. 794.
 Monocyandiphenyl : Darst., Eig. 782.
 Monojodorcin : Darst., Eig. 488; Verh. 484.
 Monojodresorcin : Darst. 469; Eig., Verh. 470.
 Mononitroacetonitril : Verh. 777.
 Mononitroacettoluidid : Bild., Verh. 755.
 Mononitrocarbanilid : Bild., Eig. 822.
 Mononitrochlorphenol : Darst., Eig. 864.
 Mononitrochrysen : Darst., Eig. 441.
 Mononitrodiphenyl : Darst., Eig., Verh. 404, 405.
 Mononitrodiphenylguanidin : Bild., Eig. 822.
 Mononitrokresol : Darst. 477; Eig., Salze, Methyläther 478.
 Mononitrokresolsulfosäuren : Bild. und Verh. der Kaliumsalze 477.
 Mononitromesitylen : Darst., Eig., Verh. 392; Const. 393 (8).
 Mononitroorthodichlorbenzole : Bild. 866.
 Mononitrophenol, neues : Darst., Eig., Verh., Kaliumsalz 465.
 Mononitrosulfocarbanilid : Darst. 821; Eig., Verh. 822.
 Mononitrotolylphenylketon : Bild., Eig., Verh. 585.
 Mononitrotriphenylguanidin : Bild. 822.
 Monophenylthioharnstoff : Verh. 808.
 Monosulfophosphorsäurephenyläther : Darst., Eig. 869; Verh. 870.
 Monothiodiprussiämsäure : Bild., Const., Verh. 791.
 Moringasäure : Identität mit Oelsäure 628.
 Morphin : Derivate 860, 863; jodwasserstoffs. 861; Nachw. 862; neues Alkaloid aus demselben 866; Verh. 876; Vork. 910, 911; Nachw., Abscheid. 1022; Reactionen 1023, 1024.
 Morphinesesquijodid : Bild., Eig. 861.
 Morphintetrajodid : Bild., Eig. 861.
 Morphotropie : 4.
 Mosaiksteine : Zus. 1182.
 Most : Verh. 952, 1179; Unters. 1045.
 Mucor mucedo : Bestandtheil 914.
 Murexid : Unters. 839; sog. Murexid-reaction 845; Formel 846.
 Muscatnüsse : Stearopten des ätherischen Oels 917.
 Mutterkorn : Verunreinigung, Anw. 916; Erk. 1051.
 Mycomelinsäure : Const. 844.
 Myristicin : Eig. 917.
 Myrrhe : Lösungswärme in Wasser 85.
 Nachgeburts des Pferdes : Zus. 989.
 Nahrungsmittel : Conservirung 1152.
 Naja tripudians : Eig. und Verh. des Gifts 943.
 Naphtalin : Synthese 402; Verh. 674.
 Naphtalinfarbstoff : Bild., Eig. 1220.
 Naphtalsäure : Bild., Eig. 661; Verh., Salze, Imid, Methyläther 662, 668; Verh. 668.

- Naphtionsäure : Identität 719.
 Naphtochinon : Bild. 760.
 Naphtol, α - : Verh. 457.
 Naphtylaminbenzoyldisulfit : Darst. 757; Eig., Verh. 758.
 Naphtylaminsulfit : Verh. 757, 758.
 Naphtylaminsulfosäuren : Bild., Eig., Salze 718, 719.
 Naphtylendiamine : Bild., Verh. 760.
 Naphtylsulfide : Darst., Eig. 485.
 Narceïn : Eig., Zers., Chlorhydrat 865; Reaction 1024.
 Narootin : Nachw. 862; Verh. 876; Vork. 911.
 Nassau : krystallinische Gesteine 1803; tertiäre Eruptivgesteine 1806.
 Nasturtium officinale : Ätherisches Oel 781.
 Natracetessigäther : Bild., Verh., Darst. 564; Verh. 566, 567, 568.
 Natrium : Verb.-wärme mit Wasserstoff 112; Absorptionsspectrum des Dampfs 161, 162; Absorption von Wasserstoff 239; Aufbewahrung mit glänzender Oberfläche 240; Darst. von Draht 241; Best. 980.
 Natriumäthylat : Verh. 828, 565; Bild. 564.
 Natriumessigäther : Verh. 562; Darst., Verh. 568.
 Natriumsalicyls. Natron : Bild., Verh. 688.
 Natron : Wirk. 895; Best. in Pflanzaschen 896; Vork. 896.
 Natronsalpeter : Vork., Gewg. 1116.
 Nectar : Zus. 944.
 Neolith : Vork., Zus. 1269.
 Neottia Nidus avis : Verh. 914.
 Nephelinbasalte : Vork. 1806, 1811.
 Nickel : molekulare Veränderung bei der Magnetisirung 145; galvan. Uebergang 271; Vernickeln 1092, 1094; chlorhaltiges 1095.
 Nickel-Magnesiumsilicat, wasserhaltiges : Vork., Verh., Eig., Zus. 1260.
 Nickelsalze : Darst. reiner aus käuflichem Nickel 271.
 Nicotin : Nachw. 862; Verh. 876.
 Niederschläge : Wärmeentwicklung bei der Bild. 80, 88.
 Nitracetanilid : Verh. 758.
 Nitranilin : Schmelzp. 881 (2); Bild., Eig. 728; Verh. 758.
 Nitranilin, Meta- : Darst. 867.
 Nitraniline : Schmelzp. 862; Eig., Bild. 881, 882, 741; Verh. 784 bis 786.
 Nitrate : Nachw. 971.
 Nitrile, normale : atomistische Formeln 776.
 Nitroacetnaphtalide, α -, β - u. γ : Darst., Eig., Verh. 759, 761.
 Nitroacetylmesidin : Bild., Eig., Verh. 891, 892.
 Nitroäthan : Const. 880; Verh. 880.
 Nitroalizarin : Bild. 486.
 Nitroamidophenol : Bild., Eig., Verh. 745.
 Nitroanhydrobenzoyldiamidobenzol : Bild. 741; Eig., Verh. 742.
 Nitroanilin : siehe Nitranilin.
 Nitroanisol : Bild., Verh. 879.
 Nitroanthracen : Zus. des angeblichen 428.
 Nitrobenzanilid : Darst., Eig., Verh. 742.
 Nitrobenzanilid, Ortho- : Bild., Eig., Verh. 741.
 Nitrobenzanilid, Para- : Bild., Eig., Verh. 741.
 Nitrobenzoesäure, Ortho- (früher Meta-) : Verh. 634, 778, 780.
 Nitrobenzonaphtylamide, Mono- : Darst. 761; Eig., Verh. 762.
 Nitrobenzonitril, Meta- : Bild., Eig., Verh. 779.
 Nitrobenzonitril, Para- : Bild., Eig., Verh. 779.
 Nitrobenstoluidid : Darst., Eig., Verh. 742.
 Nitrobromacetanilid : Verh. 725.
 Nitrobromanilin : Verh. 725.
 Nitrobrombenzole : Schmelzp. 361.
 Nitrobromkresolsulfosäure : Bild. 693.
 Nitrobromtoluolsulfosäuren : Derivate 686.
 Nitrobutan : Darst., Eig., Verh. 810, 350.
 Nitrobutan, tertiäres : Bild., Verh. 351.
 Nitrochlorbenzole : Siedep., Schmelzp. 361.
 Nitrochlorphenolsulfosäuren : Bild. 711, 712; Eig., Salze, Verh. 712.
 Nitrocolophtalin : Bild., Verh. 922.
 Nitrocuminsäure : Verh. 655.
 Nitrodiacetophenylendiamin, Mono- : Bild., Eig., Verh. 745, 746.
 Nitrodiazosulfotoluolsäure : Bild., Verh. 698.
 Nitrodiazoxybenzoesäure, Mono- : Bild., Eig., Verh. 771.

- Nitrodibromacetanilid : Eig., Verh. 726.
Nitrodibromanilin : Bild., Eig. 726.
Nitrodibrombenzol : Verh. 683.
Nitrodijodphenol : Bild. 642, 643, 712.
Nitrodijodresorcin : Bild., Eig. 470.
Nitrodiphenylamine : Darst., Eig., Verh. 734 bis 736.
Nitroform : Darst. 317.
Nitroglycerin : Zus. und Anal. der Sprengöle 1007; Anw., Wirk. 1123.
Nitroiodbenzole : Schmelzp. 361.
Nitroiodoxybenzoesäure : Bild., Eig., saures Baryumsalz 648.
Nitroiodparaoxybenzoesäure : Bild., Eig., Baryumsalze 643.
Nitroiodsalicylsäure : Bild. 642; Eig., Salze 643.
Nitrokresol, Mono- : Bild., Eig. 755.
Nitrokresolsulfosäure : Bild. 693.
Nitrolsäuren : Unters. 808.
Nitromannitan : Darst., Eig. 885; Verh. 886.
Nitromesidin : Bild., Eig., Verh. 891, 892; Const. 892 (8).
Nitrometabromorthosulfotoluolsäure : Salze 692.
Nitrometachlortoluol : Eig. 770.
Nitromethan : Verh. gegen Brom 313.
Nitromethylbenzophenon : Bild., Eig., Verh. 585.
Nitronaphtalinschwefelsäure : Verh. 719.
Nitronaphtole : Bild., Eig., Verh. 759, 761.
Nitronaphtylamin : Verh. 758.
Nitronaphtylamin, β - : Verh. 761.
Nitronaphtylamine : Bild., Eig. 759, 761.
Nitroorcine : Bild., Eig., Baryumsalz, Verh. 481, 482.
Nitroorthobrommetasulfotoluolsäure : Derivate 686.
Nitroorthobromparasulfotoluolsäure : Bild., Eig. 704; Baryumsalz, Chlorid, Amid, Verh. 705.
Nitroorthokresolparasulfosäure : Bild., Eig., Baryumsalze 704.
Nitrooxysulfobenzid : Verh. 740.
Nitrooxysulfobenzidanilid : Bild., Eig., Krystallf., Verh. 740.
Nitroparabrommetasulfotoluolsäure : Derivate 686.
Nitroparabromorthosulfotoluolsäure : Derivate 686.
Nitroparachlorphenol : Bild. 364.
Nitroparachlortoluole : Bild., Eig. 882.
Nitrophenol : Verh. 879; angeblich drittes 466; Bild. 759.
Nitrophenol, flüchtiges : Verh. 466.
Nitrophenol, neues : Darst., Eig., Verh., Kaliumsalz 466.
Nitrophenol, nicht flüchtiges : Bild. 466.
Nitrophenol, vom Schmelzp. 45° : Verh. 466.
Nitrophenole : Schmelzp. 362; Verh. 768.
Nitrophenolsulfosäure : Darst. 707; Bild., Verh. 708.
Nitrophenylendiamin, Mono- : Bild., Eig. 745, 746.
Nitrophthalsäure : Bild. 651.
Nitropropan : Verh. 314; Bild. 315; Bild., Eig., Verh. 834.
Nitropropannatrium : Bild., Eig. 834.
Nitropropiophenon : Eig. 585.
Nitropropylen : Bild., Eig. 843.
Nitroprussidnatrium : Lösungsfiguren 6.
Nitropurpurin : Bild. 486.
Nitrosalicylsäuren : Bild. 640; Eig., Salze 641.
Nitrosoäthylanilin : Darst., Eig., Verh. 738.
Nitrosobenzol : Bild., Verh. 877.
Nitrosodimethylanilin : Darst., Eig., Bild. 780; Verh. 781.
Nitrosonaphtalin : Darst., Eig. 402; Verh. 408.
Nitrosophenol : Eig., Bild., Verh. 731; Darst. 782.
Nitrosoverbindungen : Darst. 214.
Nitrosulfotoluolsäure : Bild., Baryumsalz, Verh. 693.
Nitrosylchlorid : Bild. 214; Eig., Dampf. 215.
Nitrosylsulfat : Darst., Eig., Verh. 214.
Nitrotoluidin : Bild., Eig. 478; Darst., Eig. Verh., Const., Benzoyl- u. Acetverb. 754.
Nitrotribromanilin : Bild., Eig. 726.
Nitrotribromdiacetanilid : Eig., Verh. 726.
Nitrotribrommonoacetanilid : Eig. 726.
Nordlicht : Spectrum 154.
Noseanandesit, Isenit : Vork., Zus. 1307.
Nuclein : Vork. 941.
Nux vomica : Oel 921.
Octan : Bild., Const. 857.
Octylen : Bild. 805.
Octylsäure : Bild. 619; Identität mit Caprylsäure, Eig., Aether, Salze 620.

- Oele : Elektrolyse 181; Verb. 270; Extrahiren aus Drogen 1198.
 Oele, ätherische : Prüf. 1038, 1039.
 Oele, fette : Prüf. 1011, 1038.
 Oelsäure : Identität mit Moringasäure 629; öls. Quecksilber 629.
 Oenanthylsäure : Bild. 868.
 Oliben : Darst., Eig., Zus., salzs. 919.
 Oligoklas : Vork., Zus. 1250, 1251.
 Olivenöl : Prüf. 1012; Gewg. in Tunis 1166.
 Olivin : Vork., Eig., Zus. 1249; Vork. 1260.
 Olivinfels : Umwandel. 1808.
 Omphacit : Vork., Zus. 1800.
 Oolithe : Bild. 1294.
 Opium : Vork. 910.
 Orcin : Verb. 480, 484.
 Orcinfarbstoff : Darst., Eig., Zus., Bild. 455.
 Organische Stoffe : Nachw. im Trinkwasser 967.
 Orlean-Farbstoff : krystallisirt, Natriumverb. 915.
 Oroselon : Bild., Zus. 601; Verb., Const. 902.
 Orseille : Farben 1212.
 Orthit : Vork. 1257.
 Orthoamidometasulfotoluolsäure : Bild., Eig., Salze, Verb. 697.
 Orthoamidoparasulfotoluolsäure : Darst., Verb. 690; Eig., Salze 701; Verb. 702; Derivate 702, 704.
 Orthobromparasulfotoluolsäure : Bild., Salze, Chlorid, Amid 708.
 Orthobromtoluol : Verb. 681.
 Orthobromtoluolsulfosäure : Eig., Salze, Chlorid, Amid 700.
 Orthoklas : Vork., Krystallf., Zus. 1249, 1250; Natronorthoklas 1251.
 Orthoklasporphyre, saure : Vork. 1804.
 Orthokresolsulfosäure : Bild., Salze 702; Verb. 708.
 Orthonitrodiasometasulfotoluolsäure : Bild., Eig., Verb. 696.
 Orthonitrodijodphenol : Bild., Eig., Kaliumsals 465.
 Orthonitrometasulfotoluolsäure : Bild., Baryumsalz, Verb. 697.
 Orthonitroparatoluidin : Benzoylverb. 754.
 Orthosilicoäsigäther : Unters. 498.
 Orthosilicopropionsäuremethylether : Unters. 498.
 Orthosulfotoluolsäure : Bild. 700.
 Orthotoluidin : Bild. 697.
 Orthotoluidin, paraphenolsulfos. : Bild., Eig. 747.
 Orthotoluidinmetasulfosäure : Bild., Verb. 701.
 Orthotoluidinsulfosäure : Unters. 700.
 Orthotoluolnitril : Bild. 809.
 Orthotoluolsulfosäure : Bild. 689.
 Orthotoluylsäure : Bild., Darst. 809.
 Ostruthin : Vork., Darst. 902; Zus., Eig., Verb., Identität mit Imperatorin 908.
 Oxäthentoluidin : Bild., Eig., Salze, Verb. 751, 752; Const. 753.
 Oxaläther : Verb. gegen Cyanamid 783.
 Oxalan : siehe Oxaluramid.
 Oxalcarbaminsäureäther : Bild., Eig. 833; Verb. 834.
 Oxalsäure : Darst., Kalksals 571; Nachw. 955; Reindarst. 958.
 Oxalsäure-Butyläther : Darst., Eig., Verb. 849.
 Oxalsäure-Methyläther : Darst., Verb. 572.
 Oxals. Ammoniak : Dissociation der Lösungen 100.
 Oxals. Eisenammoniak : Lichtempfindlichkeit 171.
 Oxals. Propyl : Darst. 332; Eig., Const., Verb. 333.
 Oxaluramid : Bild. 836, 838.
 Oxalurs. Alkalien : Verb. 1066.
 Oxalurs. Kalium : Eig. 837; Krystallf. 838; Nichtbild. 838.
 Oxalylharnstoff : siehe Parabansäure.
 Oxamethan : Verb. 792, 797, 832, 833, 838; Darst. 847.
 Oxamethancyanurat : Darst. 832; Eig., Verb. 833.
 Oxaminsäure : Bild. 847; Aether 847.
 Oxaminsäure-Butyläther : Bild., Eig. 849.
 Oxaminsäure-Isobutyläther : Darst. 847.
 Oxaminsäure-Methyläther : Darst. 847.
 Oximidocyansäure : = Parabansäure 835.
 Oxindol : Verb. 935.
 Oxyacetanilid : Bild., Eig. 739.
 Oxyacetoluidin : Bild., Eig. 739.
 Oxyanthrachinon : Bild., Darst. 542; Eig., Verb. 543.
 Oxybenzoesäure : Bild. 717.
 Oxybuttersäure, normale : Verb. 593.
 Oxycarbonsäuren : Verb. 669.
 Oxycinchomeronsäure : Darst. 868; Eig., Salze, Verb. 871; Basicität 873.

- Oxyctraconsäure : Bild. 610, 616; Darst., Eig. 611; Verh. 611, 618; Salze 612.
 Oxycolophtalin : Bild., Zus., Verh. 922.
 Oxydation : multiple Wärmeentwicklungen bei der Oxydation wässriger Lösungen 121; Demonstration der oxydirenden Wirk. der Luft 174, der oxydirenden Wirk. der Kohle 175.
 Oxydiphenyl : siehe Monhydroxyldiphenyl.
 Oxyitaconsäure : Zus. von Salzen 609; Const. 610.
 Oxyparaconsäure : Bild., Verh. 614; Eig., Calciumsalz 615; Const. 615 (2).
 Oxysalicylsäure : Schmelzp. 641; Verh. 642.
 Oxyulfobenzid : Verh. 718; Derivate 718 (4).
 Oxythiobenzol : Bild., Eig. 459.
 Oxytoluidin : Bild. 768.
 Oxyuvitinsäure : Darst. 568; Zus., Eig., Verh., Salze, Bild. 569.
 Ozon : Gesch. u. Eig., Darst., Bild. 187; Nichtbild. 189; Ozongehalt der Atmosphäre 189; Verh. gegen Wasser 190, gegen Wasser und Stickstoff 190; Einw. auf Ammoniak 216, 217; Best. 964; Darst., Anw. 1096.
 Palläodolerit : Vork. 1308; Zus. 1304.
 Palläophyr : Zus., Vork. 1303.
 Palläopikrit : Zus. 1303; Vork. 1304.
 Palagonit : Pseudom. 1290.
 Palladium : Wärmeentwicklung bei der Fixirung von Wasserstoff 111, 112; elektromotorische Kraft in Gassäulen 126; Demonstration der Wasserstoffaufnahme 177; Ausdehnung des mit Wasserstoff beladenen 180; Verh. 295, 296.
 Palladiumoxydul : Verb. 295.
 Palladiumwasserstoff : Zus., Verh. 294.
 Palmholz, versteinertes : Wärmeleitung 74.
 Pankreasverdauung : des Fibrins, des Leims 985.
 Pankreatin : Darst. 945.
 Papaver Roes : Blumenblätter 911.
 Papier : Fluorescenz 155; Verh. von Fließpapier 270; Darst., Eig. 1202; dendritische Flecke 1208; Klebmittel für ungeleimtes 1208.
 Papilionaceen : Verh. 898.
 Paraacettoluid : Bild. 747; Verh. 748.
 Paraamylum : Verh. 879.
 Paraanisidin : Bild., Eig. 766; Verh. 767.
 Parabansäure : Bild. 802; Const. und Synthese ihrer Homologen 885; Darst. 835; Salze 836, 837.
 Parabans. Alkalien : Verh. 1056.
 Parabrombenzoësäure : Bild. 809.
 Parabrommetasulfotoluolsäure : Bild., Salze, Derivate, Eig. 696.
 Parabromparanitrodiphenyl : Darst., Eig., Verh. 406.
 Parabromsulfitoluol, β - : Bild. 689.
 Parabuxin : Vork., Zus., Verb. 908.
 Parachloramidotoluol, α - und β - : Eig., Salze, Acetverb. 758.
 Parachlorbenzoësäure : Bild., Eig. 807.
 Parachlormetanitrophenolbaryum : Zus. des krystallisirten 460.
 Parachlortoluolsulfosäure, β - : Bild. 690.
 Paracryls. Natrium : Zus. des sogenannten 587.
 Paracyankohlensäure : Derivate 552 bis 554.
 Paracyankohlensäureäthyläther : Darst. 552; Eig., Verh. 553.
 Paracyankohlensäureamid : Darst., Eig., Verh. 554.
 Paracyankohlensäureisobutyläther : Bild., Eig. 554.
 Paracyankohlensäuremethylether : Darst., Eig. 554.
 Paracyankohlensäuremethyleamid : Bild., Eig. 554.
 Paracyankohlensäurephenylamid : Bild., Eig. 554.
 Paracyansilber : Bild. 800.
 Paradinitrobrombenzol : Bild., Eig., Verh. 735.
 Paradinitrophenylmetanitränilin : Darst., Eig. 735.
 Paradinitrophenylparanitränilin : Bild., Eig. 736.
 Paradipimalsäure : Bild. 587, 588; Salze, Eig. 588; Const. 589; Verh. 589.
 Paradipinsäure : Bild., Zinksalz 589.
 Paraffin : Dielektricitätsconstante 142; Verh. 857; Prüf. 1018; Gesch. der Industrie, Leuchtgas aus Paraffinöl 1191.
 Paraffinsäure : Darst., Eig., Verh. 358.
 Paraglobulin : Nachw. im Wasser 1056.
 Parakresolmetasulfosäure : Bild., Eig., Salze 695; Verh. 696.

- Parakresolorthosulfosäure** : Bild., Eig., Salze 690.
Paramidodisulfotoluolsäure : Bild. 694; Bild., Eig., Salze, Const. 699.
Paramidometasulfotoluolsäure : Darst., Eig., Verh. 694; Salze, Derivate 695 bis 699.
Paramidoorthosulfotoluolsäure : Bild. 688; Eig., Salze, Derivate 689; Darst. 690; Verh. 693; Bild. 694.
Paranitrobenzoesäure : Bild. 936.
Paranitrodijodphenol : Bild., Eig. 465.
Paranitrohippursäure : Bild., Eig., Salze 936.
Paranitrotoluol : Verh. im Thierorganismus 985.
Paranitrotoluolsulfosäure : Eig., Salze, Chlorid, Amid 688.
Paranthracen : Eig., Verh. 423.
Paraoxybenzoesäure : Bild. 688, 689; Verh. 640, 670; Bild. 681.
Paraphenylsulfid : Zus. 409.
Parapikrylmetanitrilanilin : Darst., Eig. 734.
Parapikrylmetapikrylamin : Darst., Eig., Verh. 785.
Parapikrylparanitrilanilin : Bild., Eig. 735.
Parasulfobenzin : Zus. 410.
Paratoluidin : Verh. 747; Best. neben Orthotoluidin 750; Best. 1016.
Paratoluidin, diazotirtes : Bild., Verh. 770.
Paratoluylsäure : Bild. 918.
Pareira Brava : 913.
Passyit : Vork., Eig., Zus. 1245.
Paullinia sorbilis : Darst. des Extracts 916.
Pechstein : mikroskop. Unters. 1302.
Pegmatit : Wärmeleitung 74.
Penicillium glaucum : Bestandtheil 914; Wirk. 958.
Pentabromaceton : Bild. 523, 560.
Pentabromessigsäureäther : Bild., Eig., Verh. 560.
Pentabromphtaleinorcine : Bild., Eig. 496.
Pentachlorbenzol : Nichtexistenz einer zweiten Modification 372.
Pentane : Siedep. 16.
Pepsin : Verh. verschiedener Sorten 944; Pepsin-Weine und Elixire 945; Best. 1057.
Pepton : Nachw. im Urin 1056.
Perphenylmelamin : Bild., Verh. 829; Const. 830.
Persulfocyanssäure : Verh. gegen Phosphorchlorid 301; gegen Ammoniak 302.
Petrographie : 1295.
Petroleum : Säure im Rohpetroleum 627; Eig. eines guten ungefährlichen 1190.
Petzit : Vork. 1231, 1238; Zus. 1232, 1233.
Peucedanin : Verh. 901; Const. 902.
Peziza aeruginosa : Wirk. 915.
Pfeffer : Zus. 908.
Pfeffermünzöl : Verh. 506; Prüf. 1089.
Pfeffermünzöle : Zus., Verh. 918.
Pferd : Zus. der Nachgeburt 989.
Pfirsich : Amygdalingehalt der Kerne 887, 911.
Pflanzen : Farbstoffe 157; Vork. von Nitriten 219; Aluminiumgehalt von Kryptogamenasche 264; Ammoniakaufnahme 892; Vegetationsversuche 894; Verh. grüner Blätter, Respiration der Landpflanzen, Pflanzenprotoplasma 895; Pflanzenaschen, Wirk. des Camphers 896; Conserviren von Infusen 916; Erntezeit von Culturpflanzen 1149.
Pflanzen : Amygdalingehalt der Kerne 887.
Phäactinit : Vork., Eig., Zus. 1267; Vork. 1307.
Phenäthylamin : Darst. 721; Eig., Bild., Verh. 722.
Phenamylamin : Darst., Eig., Verh. 722.
Phenanthren : Bild. 360, 424; Nichtbild 421; Scheid. von Anthracen 424; Schmelzp. 425; Hydrüre 425.
Phenanthrenchinon : Schmelzp. 544; Verh. 546.
Phenol : Substitutionsproducte 361, 363; Verh. gegen Fünffach-Schwefelphosphor 370; Lösl. 457; Verh. 458, 489, 542, 732; Reaction 1015; Erk. 1016.
Phenole : Verh. 306; Verh. gegen salpetrige Säure 454; Identität solcher verschiedenen Ursprungs 457.
Phenole, substituirte : Const. 460.
Phenolfarbstoff : Darst. 454; Eig., Zus., Verh. 455.
Phenolsulfosäure, Para- : Bild. 713.
Phenolsulfosäuren : Schmelzp. 362.
Phenyläther, geschwefelter Phosphorsäuren : Unters. 369.

- Phenylbromäthyl : Verh. 428, 435;
siehe Bromäthylbenzol.
Phenylbrompropyl : Bild., Verh. 398.
Phenylbutylen : Synthese 394.
Phenylbutylenbromid : Verh. 395.
Phenylcarbamidol : Zus., Identität mit
Diphenylharnstoff 797.
Phenylchloräthyl : Bild., Verh. 452.
Phenyldiphenylensulfid : Bild., Eig. 410.
Phenylendiamin : Eig., Bild. 379, 633;
Unters. 728; Bild., Vork. 744; Verh.
848.
Phenylendiamin, α - : Derivate 744.
Phenylendiamin, β -, Paradiamidobenzol :
Darst. 745; Derivate 746.
Phenylendiamine : Eig., Bild. 881, 882,
883; Bild., Eig. Const. 685.
Phenylenformamid : Bild. 848.
Phenylloxaminsäure : Bild., Eig., Salze
848.
Phenylensulfid : Zus. 410.
Phenylessigsäure : Elektrolyse 652; Oxy-
dation 653; Benzyläther 653; Vork.,
Bild. 780, 781.
Phenylharnstoff : Krystallf., opt. Eig.
798.
Phenylmonobrompropionsäure : Bild. 395.
Phenylphosphin : Darst., Eig., Verh.
854; Bild. 855, 858.
Phenylphosphinoxid : Bild., Eig. 854.
Phenylphosphinsäure : siehe Phosphenyl-
säure 856.
Phenylphosphoniumjodid : Bild., Eig.,
Verh. 854.
Phenylphosphorsäure : siehe Phosphenyl-
säure 856.
Phenylpropionsäure : Vork. 781.
Phenylpropionsäurenitril : Vork., Darst.,
Verh. 781.
Phenyls. Propyl : Bild., Eig., Verh. 883.
Phenylsulfid, Thiobenzol : Bild., Eig.
458; Darst., Derivate 459.
Phenyltoluol : Verh. beim Erhitzen 360;
Darst., Eig. 413.
Phenylxylol : Verh. beim Erhitzen 360;
Darst., Eig., Verh. 422.
Phillipsit : Altersfolge, Krystallf. 1264;
Pseudom. 1290.
Philocarpus pinnatifolius : Verschieden-
heit von Jaborandi 912.
Phlorein : Bild. 474; Eig., Verh. 475.
Phloretinsäure : Derivate 654; Const.
655.
Phloroglucid : Darst., Eig., Verh. 474.
Phloroglucin : Verh. 474.
Phloroglucinanhydrid : Bild., Eig. 474.
Phonolith : Vork. 1307.
Phoron : Verh. 530.
Phosen : Zus. 423.
Phosham : Darst., Zus. 229.
Phosphate : Const. des Knochenphos-
phats 926.
Phosphenylchlorid : Bild. 227; Verh.
853.
Phosphenylige Säure : Darst. 856; Eig.,
Verh., Salze 857; Const. 858; Verh.
858.
Phosphenyljodid, jodwasserstoffs. : Bild.,
Verh. 854.
Phosphenyloxychlorid : Bild. 227.
Phosphenylsäure, Phenylphosphorsäure,
Phenylphosphinsäure, Benzolphosphor-
säure : saurer Aether, Darst., Eig.,
Verh. 855; Salze 856.
Phosphenyltetrachlorid : Einw. auf phos-
phorige Säure 227.
Phosphor : Phosphorescenz 147; Darst.
u. Form von Krystallen 223; Bild.
des amorphen durch Elektrizität 224,
Anw. des amorphen 224; Zus. des
schwarzen Phosphors 224, 225; Harn
nach Phosphorvergiftung 989; Best.
985.
Phosphor, rother : Verbrennungswärme
114.
Phosphorbronze : Anw., Eig. 1077.
Phosphorige Säure : Schmelz-, Lösungs-
u. Bild.-wärme 115; Const. 225, 226,
858; Verh. 226, 227.
Phosphorige Säure - Aethyläther : Const.
225; Verh. 226.
Phosphorit : Gewg. des Jods 1101;
Zus. 1145, 1272.
Phosphornickel, viertel- : Darst., Verh.
272.
Phosphorsäure : Spectren der Phosphor-
säureperlen 153; Nachw. 955; Best.
962, 973, 974, 975; Prüf. 975; Anw.
1167.
Phosphorsäure, Ortho- : Schmelz-, Lö-
sungs- u. Bild.-wärme 115.
Phosphorsäuren, geschwefelte : Phenyl-
äther derselben 369.
Phosphors. Eisen : pharmaceutische Prä-
parate 268; Darst., Zus., Eig. ver-
schiedener 269.
Phosphors. Kalk : Verh. 251, 252, 1146;
Anw. 1146; Einw. auf Fäulnis 1151;
Darst. für Backpulver 1164.

- Phosphors. Kalk, saurer : Verh., Bild. 251.
 Phosphors. Magnesia : Verb. mit Untersalpetersäure 220.
 Phosphors. Thonerde : Darst., Zus., Eig. verschiedener 269.
 Phosphorsulfobromid : Darst. 225.
 Phosphorwasserstoff, flüssiger : Darst. 175.
 Photen : Fluorescenz 155.
 Photographie : Photographiren der Sonne 166; lichtstarke Lampen 167, 1224; Photographiren, gelbe Flecke auf Photographien, Photocopirverfahren 1225; Photostereotypplatten 1226.
 Phtalein des Resorcins : siehe Fluorescein.
 Phtaleinorcin : Darst., Eig., Verh., Verb., Derivate 495, 496.
 Phtalin : Bild., Zus., Verb. 496.
 Phtalinorcin : Bild., Eig., Verh. 496.
 Phtalsäure : Verh. 542, 548; Bild. 648, 649.
 Phtalsäure, Iso- : Bild. 650; Chlorid 651.
 Phtalsäuren : Schwefelverb. 651.
 Phtalsäurephenyläther : Darst., Eig., Verh. 651.
 Phycocyangruppe : Glieder derselben 159.
 Phycoerythringruppe : Glieder derselben 159.
 Phyllocyanin : Bild. 919.
 Phylloxanthin : Bild. 919.
 Phylloxera vastatrix : Verh. gegen Theeröl 1151.
 Physik : mechanische Erklärung der physikalischen Eig. 9.
 Pikrina. Blei : Anw. 1124.
 Pilavegetation : Wirk. 1021.
 Pimarsäure : Darst., Eig. 629; Verh. 630.
 Pimelinsäure, α : Bild., Const. 532; Bild., Eig. 618; Salze 619; Krystallf. 619.
 Pinakolin : Synthese, Eig. 529; Verh. 530.
 Pinite : Pseudom. 1290.
 Pinolit : Vork., Bild. 1314.
 Piperinsäure : Const., Einw. von Brom 656.
 Piperonal : Bild. 657.
 Pivalinsäure : Identität mit Trimethyl-essigsäure 599.
 Plagioklas : Vork., Zus. 1252, 1253.
 Plagioklasanamesit : Vork., Zus. 1311.
 Platin : Ausdehnung einer Platin-Iridiumlegierung 71; Wärmeentwicklung bei der Fixirung von Wasserstoff 111; Zus. von sprödem 294; Verh. 296; Wiedergewg. aus Rückständen 979; Darst. 1064; Legirung mit Iridium 1065; Vork. 1280.
 Platinammoniumsulfocyanid : Bild., Eig. 300.
 Platincyandure, der Alkalimetalle u. alkalischen Erdmetalle : Fluorescenz 156.
 Platindyanverbindungen : Darst., Zus., Eig. 298.
 Platinkaliumsulfocyanid : Bild., Eig. 300.
 Platinmohr : Wirk. 951.
 Platinsalmiak : Verh. 294.
 Podophyllum : Harz 922.
 Pollen, Kiefern- : Fermentgehalt 944.
 Pollux : Vork., sp. G., Zus. 1265.
 Polyhalit : Vork., Zus. 1281.
 Polythionsäuren : Untera. 202.
 Porphyre : Vork., Zus. 1298, 1301, 1302.
 Portwein : Prüf. 1046.
 Posidonia oceanica : Zus. 906.
 Potasche : Gewg. aus Wolle 1111.
 Praseolith : Pseudom. 1290.
 Propargylmonobromür : Bild., Eig. 344.
 Propargylpentabromür : Bild., Eig. 344.
 Propargyltribromür : Bild., Eig. 344.
 Propionsäure : Darst. 572; Bild. aus Acrylsäure 584.
 Propiophenon : Eig. 535.
 Propylalkohol : Verh. gegen Brom 306.
 Propylalkohol, normaler : Bild. 341, 950.
 Propylbenzol : Verh. 393.
 Propylbenzolalkohol : Eig. 535.
 Propylbromalpropylalkoholat : Bild., Eig. 306.
 Propylcarbonat : Bild., Eig. 333.
 Propylenchlorhydrin : Verh., Const. 335; Darst., Eig. 337.
 Propylendiacetat : Bild., Const., Verh., Eig. 336.
 Propylendivalerat : Darst., Eig. 337.
 Propylenmonovalerat : Darst., Eig. 337.
 Propylenoxyd, normales : Darst., Eig. 337.
 Propylglycol, Normal- : Bild., Eig. 336.
 Propylnitrit : Bild. 333; Eig. 334.

- Propylnitrolsäure : Darst., Eig., Verh., Salze 308.
 Propyloxalat : Darst. 332; Eig., Const., Verh. 333.
 Propyloxamid : Bild., Verh. 333.
 Propylphenat : Bild., Eig., Verh. 333.
 Propylpseudonitrol : Bild., Eig., Verh., Krystallf., Const. 309; Verh., Const. 312.
 Propylsalicylat : Bild., Eig., Verh. 333.
 Propylurethan : Darst., Eig., Verh. 795; Bild., Eig. 834; Verh. 835.
 Protagon : Zus. 941.
 Protamin : Vork., Darst., Salze 941; Verh., Zus. 942.
 Proterobas : Zus. 1302.
 Protocatechualdehyd, Methyläthyläther : Bild. 519; Eig., Verh. 520.
 Protocatechusäure : Bild., Verh. 521; Verh. 644; Bild. 661.
 Protocatechusäurealdehyd : Bild. 521.
 Pseudomorphosen : 1284 bis 1292.
 Pseudonitrole : Const. 312.
 Pseudopropylessigsäure : Verh. 547.
 Pseudopropoxyessigsäure : Darst., Eig., Salze, Oxydation 547; Const. 548.
 Pseudopurpurin : Reindarst., Verh. 915.
 Pseudotoluidinzinkchlorhydrat : Bild., Eig. 747.
 Puddeln : 1084.
 Pulver, Kriegs-, Jagd-, Spreng- : Zus. 1119; Prüf. der Wirk. 1120.
 Purpurin : Darst., Eig. 486; Verh. 487; Reindarst., Verh. 915.
 Purpuroxanthin : Darst., Zus., Eig., Salze, Verh. 487; Bild. 915.
 Pyrargillit : Pseudom. 1290.
 Pyrenchinon : Verh. 546, (1).
 Pyridin : Bild. 871.
 Pyridinbasen : physiolog. Wirk. 947.
 Pyritreihe : Krystallf. 7.
 Pyrocinchonsäure : Bild., Eig., Verh. 872; Basicität 873.
 Pyrocitrarsäure : Identität mit Uvinsäure 582.
 Pyrogallol : Verh. 471.
 Pyrogallussäure : als Reagens 956.
 Pyrogentisinsäure : Bild., Eig. 901.
 Pyromarsäure : Bild., Eig. 630.
 Pyrometer : elektrisches 62; akustisches 63.
 Pyrophosphenylsäure : siehe Diphosphenylsäure.
 Pyrophosphors. Salze : Unters. 225.
 Pyrophysalit : Zus. 1270.
 Pyroterebinsäure : Verh. 619.
 Pyrotraubensäure : siehe Brenstraubensäure.
 Pyvuril : Darst., Eig., Verh. 801; Const. 803.
 Quarz : Wärmeleitung 73; Eig., Krystallf. 1248; Zus., sp. G. 1244; Pseudom. 1288; Bild. 1295.
 Quarzporphyr, paläolithischer : Eig., Zus. 1308.
 Quecksilber : Ausdehnung 67; Wärmeleitung 75; Elektrizitätsleitung des Dampfes 140; Reinigung 285.
 Quecksilberacetamid : Verh. 748.
 Quecksilberacetanilid : Bild., Eig., Verh. 748.
 Quecksilberbenzamid : Verh. 744.
 Quecksilberkobaltsulfocyanid : Bild., Eig. 300.
 Quecksilbermolybdänsulfocyanid : Bild., Eig. 300.
 Quecksilberoxyd : Neutralisationswärmen 117, 118.
 Quecksilberphenylxanthogenamid : Bild., Eig., Verh. 797.
 Quecksilbertolyle : Eig., Krystallf. 502.
 Quellwasser : Zus. 1824 bis 1840.
 Quercus virens : Gerbsäuregehalt 905.
 Rapssamen : Erntezeit, Zus. 1149.
 Rauchtobas : Krystallf. 1244.
 Raut : Vork. 1265; Eig., Zus. 1266.
 Reagentien : Aufbewahrung 1059.
 Reben : Asche gelbsüchtiger 1149.
 Reduction : durch Licht 170.
 Regen : Vork. von Wasserstoffsuperoxyd 184.
 Reif : Vork. von Wasserstoffsuperoxyd 185.
 Reis : Oel der Keime 921.
 Resorcin : Const. 361; Farbstoff 456; Bild., Eig., Const. 469; Darst., Erk. 469.
 Respiration : der Landpflanzen 895.
 Rezbanyit : Identität 1238.
 Rhabarber : Prüf. 907.
 Rhagit : Zus. 1275.
 Rheinschlamm : Zus. 1142.
 Rhodan ammonium : Wirk. auf Pflanzen 897.

- Rhodanguanidin : Verh. 790.
 Rhodanphenyl : Darst., Eig., Verh. 801.
 Rhodanverbindungen : Best. 1000.
 Rhodanwasserstoffs. Guanidin : Bild. 816; Eig., Verh. 817.
 Rhodium : Verh. 296.
 Ricinin : Vork. 913.
 Ricinus communis : 918.
 Ricinusöl : Verh. 920; Erk. 1039.
 Ripidolith : Vork., Zus. 1267.
 Rivotit : Vork., Zus. 1277.
 Röhren : Einfluß der Weite auf die unvollkommene Verbrennung von Gasgemischen 49, 53.
 Roggenmehl : Prüf. auf Mutterkorn 1051.
 Roheisen : siehe Eisen; siehe Gußeisen.
 Rohrzucker : siehe Zucker.
 Rosa rubiginosa : Auswüchse 914.
 Roselith : Vork., Krystallf. 1273, 1274; Zus. 1275.
 Rosenkohl : Zus. 1166.
 Rose'sches Metall : Ausdehnung des geschmolzenen 281.
 Rosmarinöl : Nachw. 1038.
 Rofskastanie : Bestandtheile 914.
 Roth : Vandykeroth 1208.
 Rothkraut : Zus. 1166.
 Rothwein : Prüf. 1047.
 Rübe : Bestandtheile der Zuckerrübe 904.
 Rüben : Best. des Zuckers 1027, 1029.
 Rufs : Diamagnetismus 144.
 Rutil : Vork. 1242.
- Saccharomices : Bild. 952.
 Saccharose : Isomeres 888.
 Sachsen : mineralogisches Lexicon 1227.
 Säuren : Const. in Lösungen 81, 82, 83; Einw. von sauren Flüssigkeiten auf eine Zinn-Bleilegirung 279; Säuren im Rohpetroleum 627; Nachw. von Mineralsäuren im Essig 1010; Erk. freier Säuren im Magensaft 1057.
 Säuren, fette : Darst. der Chloranhydride 546.
 Säuren, flüchtige des Weins : Best. 1176.
 Safran : Verfälschung 907.
 Safranin : Darst., Eig., Verh. 765; Unterscheid. 1018.
 Salicylige Säure : Verh. 795.
 Salicylsäure : Bild., Darst. 637, 703, 704; Verh. 639.
- Salicyls. Propyl : Bild., Eig., Verh. 333.
 Salpeter : Färbung, Jodgehalt 1278.
 Salpetersäure : Diffusion 38; Lösungs- u. Verdünnungswärme 80; Const. in Lösungen 80, 84; Molekularvolume der Lösungen 82, 84; Anw. zu Kältemischungen 87; Bild.-wärme 113; Neutralisationswärmen 117, 118; galvanisches Leistungsvermögen 139; Bild. 215, 218; Zers. 223; Nachw. 965, 971; Best. 966; Verluste bei der Schwefelsäurefabrikation 1102.
 Salpetersäureäther : Darst. 815.
 Salpetersäureanhydrid : Darst. 220.
 Salpetersäure-Dichlorhydrinäther : Bild., Eig. 341.
 Salpeters. Ammoniak : Diffusion 38; Bild.-wärme 113.
 Salpeters. Baryt : Diffusion 38; Glühproduct 258.
 Salpeters. Blei : Diffusion 38.
 Salpeters. Kali : Diffusion 38; Lösungswärme 79; Bild.-wärme 113; Vork. 918.
 Salpeters. Kalk : Diffusion 38; Volume der Lösungen 93.
 Salpeters. Magnesia : Diffusion 38.
 Salpeters. Natron : Lösungswärme 79; Bild.-wärme 113; Vork., Gewg. 1116.
 Salpeters. Nickel : Volume der Lösungen 94.
 Salpeters. Silber : Diffusion 38; Bild.-wärme 113; Verh. gegen Wasserstoff 289, 290.
 Salpeters. Strontian : Diffusion 38; Volume der Lösungen 94.
 Salpeters. Uranoxyd : Lichtempfindlichkeit 171.
 Salpeters. Wismuth : Zers. durch Wasser 103; Darst. 281.
 Salpeters. Zink, basisches : Bild. 274.
 Salpetrige Säure : Bild. 215, 218, 221; Einw. auf Phenole 454; Nachw. 965; Best. 966.
 Salpetrigs. Allyl : Bild. 343.
 Salpetrigs. Ammoniak : Bild. 217; Nichtbild. 218; Darst., Eig., Verh. des festen 218, 219.
 Salpetrigs. Amyl : Darst., Eig., Verh. 352; therapeutische Wirk. 352.
 Salpetrigs. Propyl : Bild. 333; Eig. 334.
 Salpetrigs. Salze, Nitrite : Vork. in Pflanzen 219.

- Salze** : Molekularvolume isomorpher 11; Diffusion wasserfreier 36; gemischter 37; Hydrate derselben 41; Dissociation von Salzlösungen 97 bis 108; Zers. durch Wasser 108; Bild.-wärme gelöster aus Säuren u. Basen 117; Elektrizitätsleitung geschmolzener 137; Apparat zum Auflösen 1097.
- Salze, krystallwasserhaltige** : Dissociationsspannungen 104 bis 108.
- Samoit** : Vork. 1257.
- Sandarac** : Lösungswärme in Weingeist 85.
- Sanidinoligoklastrachyte** : Vork. 1307.
- Sanidintrachyte** : Vork. 1307.
- Santonin** : Anal. der Acetylderivate 1008.
- Santonsäure** : Verh. 898; Anal. der Acetylderivate 1008.
- Sarkin** : Vork. 942, 952.
- Sarkosin** : Verb. mit salzs. Guanidin 820; Verh. 839, 841, 842.
- Sarkosinharnsäure** : Bild., Eig. 832.
- Sarsaparilla** : Extract 917.
- Sauerstoff** : Einfluß der Stellung auf den Siedep. 17; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 29; Ausdehnungscoefficient 29; unvollkommene Verbrennung von Gasen u. Gasgemischen 49; Verb.-wärmen mit Stickstoff 112; Darst. aus chlors. Kali 181; Aufnahme durch Pflanzen 895; Best. des in Wasser gelösten 968; Best. in Oxyden des Kupfers 995, in organ. Verb. 1002.
- Savoyenkohl** : Zus. 1166.
- Scammonin** : Vork., Eig. 923.
- Scammonium** : Verfälschung, Stärke 923.
- Schaf** : Verdauung 925.
- Scheelit** : Vork., Zus. 1271.
- Schellack** : Bleichen 1196; Klären der Lösungen 1197.
- Schiefer** : Wärmeleitung 73.
- Schießbaumwolle** : Verh. 270; Darst., gekörnte 1123.
- Schießpulver** : Verh. 270; Prüf. 1119 bis 1123.
- Schirmerit** : Vork., Eig., Zus. 1238.
- Schlacken** : Wärmecapazität 1079.
- Schlangengift** : Eig., Verh. 943.
- Schmelzpunkt** : Best. bei Legierungen 46.
- Schmieröle** : Verbesserung 1190.
- Schnee** : Anw. zu Kältemischungen 86; Chlorgehalt 182.
- Schwefel** : Krystallisation aus übersättigten Lösungen 42; Dielektricitätsconstante 142, 143; Phosphorescenz 147; Spectrum 153, 154; Ausdehnungscoefficient, Schmelzp., sp. G. 192; Isomorphismus mit Selen 206; Verh. gegen Jod 211; Oxydation 250; Best. 967, 968, 969, 987; Prüf. 976; Gewg. 1102; Schwefelquellen 1331.
- Schwefelammonium** : Entschwefelung des gelb gewordenen durch Kupfer 238.
- Schwefelarsenverbindungen, natürliche** : Krystallf. 7.
- Schwefelblei** : Darst., Eig., sp. G. 197; Auflösung 996.
- Schwefelblumen** : Prüf. 976.
- Schwefelcyankohlenensäure** : Salze 556; Bild., Eig., Const. 557.
- Schwefelcyankohlenensäureäther** : Darst., Eig. 555; Verh. 556.
- Schwefeleisen, Eisensesquisulfid** : Bild., Zus. 266; Eig., Verh. 267.
- Schwefelgold** : Bild., Zus. 294.
- Schwefelharnstoff** : Verh. 838; vgl. auch Sulfoharnstoff.
- Schwefelharnstoffbenzoesäure** : Verh. 807, 808.
- Schwefelindium, Doppelsalze** : Darst., Eig., Verh. 193, 194.
- Schwefelkalium-Schwefelindium** : Darst., Zus., Eig., Verh. 193.
- Schwefelkalium-Schwefelkobalt** : Nichtbild. 195.
- Schwefelkalium-Schwefelnickel** : Darst., Eig. 194; Zus., Eig. 195.
- Schwefelkobalt, anderthalb** : Bild., Eig. 195.
- Schwefelkohlenstoff** : Verdampfung 14, 15; Wärmeleitung 76; Anw. 167; Verh. gegen Kalk u. andere Basen 235; Vork. 368.
- Schwefelkupfer, Halb-** : Verh. 276.
- Schwefelmangan** : Bild., Eig. 196.
- Schwefelmetalle** : thermochem. Unters. 118; Elektrizitätsleitung 138; Bild. 238; Verh., Unterscheid. 996.
- Schwefelmetalle, natürliche** : Krystallf. 7.
- Schwefelnatrium** : Anw. 1163.
- Schwefelnatrium-Schwefelindium** : Darst., Zus., Eig. 194.
- Schwefelnatrium-Schwefelmangan** : Darst., Eig., Zus., Verh. 196.
- Schwefelphosphor, fünffach** : Einw. auf Phenol 370.

- Schwefelquecksilber : Darst. von Zinnober 285; Verh. 285 bis 287; Verb. mit Kupferchlorür 287.
- Schwefelquellen : Unters. 968.
- Schwefelsäure : Diffusion 88; thermische Verhältnisse des krystallinischen Dihydrats 82; Const. in Lösungen 82, 84; Anw. zu Kältemischungen 86, 87; Neutralisationswärmen 117, 118; galvanische Leitungsfähigkeit 188; Sieden ohne Stoßen 200; Best. 957, 961; Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation 1102; Glover-Thurm 1104, 1111; Reinigung von Arsen 1106; Concentration 1107; Wirk. 1107.
- Schwefelsäuredihydrat : therm. Verh. 82; Schmelzp., Erstp. 200.
- Schwefelsalze : Unters. 193.
- Schwefels. Ammoniak : Diffusion 88; Dissociation der Lösungen 100.
- Schwefels. Ammoniak, neutrales : Bild. 213.
- Schwefels. Blei : Lösl. in essigs. Natron 279.
- Schwefels. Chromoxyd-Kali : Verh. der Lösungen 103.
- Schwefels. Eisenoxyd : Magnetismus u. Dissociation der Lösungen 102; Bild., Zus. 268.
- Schwefels. Eisenoxyd-Ammoniak : Magnetismus u. Dissociation der Lösungen 102.
- Schwefels. Eisenoxydul : Dissociation des krystallisirten 104; Doppelsalz mit schwefels. Natron 267; Bild. aus kohlen. Eisenoxydul u. schwefels. Kalk 268.
- Schwefels. Kali : Diffusion 38, 40.
- Schwefels. Kali, vierfach-, Kaliumquadrifluorsulfat : Darst., Eig. 240.
- Schwefels. Kali-Kalk : Zers. durch Wasser 103.
- Schwefels. Kalk : Absorption der Kohlensäure durch Lösungen desselben 43; Lösl. 250; Bild. 250, 251.
- Schwefels. Kobaltoxydul : Dissociation des krystallisirten 104.
- Schwefels. Kupferoxyd : Diffusion 40; Volume der Lösungen 92; Dissociation u. Rückbildung des krystallwasserhaltigen, des Kupfervitriols 106.
- Schwefels. Magnesia : Lösungsfiguren 6; Diffusion 38, 40; Absorption der Kohlensäure durch Lösungen derselben 43; Volume der Lösungen 92; Dissociation der krystallisirten 104; Prüf. 982.
- Schwefels. Manganoxxydul : Diffusion 40; Volume der Lösungen 93.
- Schwefels. Natron : Diffusion 38, 40; zwei Modificationen des wasserfreien 42; Darst. übersättigter Lösungen 42; Temperaturänderungen beim Zusammenkommen von wasserfreiem Natriumsulfat u. Wasser 48; Lösungswärmen 78; Volume der Lösungen 91; Doppelsalz mit schwefels. Eisenoxxydul 267; Anal. 980.
- Schwefels. Natron, vierfach- : Natriumquadrifluorsulfat : Darst., Eig. 240.
- Schwefels. Nickel : Volume der Lösungen 91; Dissociation des krystallisirten 104.
- Schwefels. Quecksilber : Zers. durch Wasser 103.
- Schwefels. Salze : Bild. 250, 251.
- Schwefels. Thonerde : Diffusion 88.
- Schwefels. Zink : Diffusion 40; Volume der Lösungen 92; Dissociation des krystallisirten 104.
- Schwefelsilber-Schwefelindium : Bild., Eig. 194.
- Schwefelthallium, siebenfach- : Darst. 196; Bild., Eig., Verh. 197.
- Schwefelwasserstoff : Neutralisationswärmen 118; Best. 969.
- Schwefelwismuth : Vork., Zus. 1236.
- Schweifige Säure : Absorptionswärme durch Kohle, Lösungswärme, Verflüchtigungswärme 111; Lichtbrechung 149; Doppelsalze 197; Best. 961.
- Schweifigsäure-Aethyläther : Verh. 199.
- Schweifigs. Ammoniak : Bild. 214.
- Schweifigs. Palladiumoxydul : Doppelsalz 296.
- Schweizer'sches Lösungsmittel für Baumwolle : Darst. 878.
- Schwerspath : Krystallf. 1280; Bild. 1295.
- Sebacinsäure : Darst. 624; Kobaltsalz 625; Eig., Verh. 625; Identität mit Ipomäinsäure 625; Darst., Salze 920.
- Seebachit : Selbständigkeit, Zus. 1264.
- Seewasser : Zus. 1320.
- Seide : Prüf. 1081; Ueberbeschwerung 1206.
- Seife : Prüf. 1011.

- Selen** : Elektricitätsleitung 137; Spectrum 154; Isomorphismus mit Schwefel 206; sp. G. u. Lösli. der vier Selenmodifikationen 207; Verarbeitung von Selenschlamm 207; Schwefelverb. 209; Verh. gegen conc. Schwefelsäure 209; Gewg. aus Tellurerz 209.
Selenbenzamid : Bild., Eig., Verh. 779.
Selenblei : Vork., Zus. 1234.
Selencyanäthylen : Darst., Eig. 802; Verh. 803.
Selencyanmethylen : Bild. 303.
Selenige Säure : Verh., Scheid. 970.
Selenigs. Salze : Unters. 208.
Selenwismuthglanz : Vork., Eig., Zus. 1234.
Selenwismuthzink : Vork., Eig., Zus. 1234.
Senf : Prüf. 907; Bestandtheile des schwarzen 920.
Senfmehl : Prüf. 1043.
Senföl : Einw. auf Milch 934.
Senföle : Verh. gegen Kupfer 808, 809.
Senföle der Butylalkohole : Vork., Darst., Eig. 809, 810.
Senfölessigsäure : Bild., Eig. 813.
Sericit : Nichtexistenz 1259.
Serpentin : Wärmeleitung 74; Vork., Zus. 1259; Pseudom. 1285 bis 1287, 1289.
Siedepunkt : metamerer Körper 15; Einfluss der Stellung des Sauerstoffs 17; von Diphenyl- u. Diphenylenverb. 18.
Silber : Darst. aus Tellurerz 209; Vork., Zus. 289; Absorption von Wasser 289; Best. 998, 1001; Silberprobe 1000; Gewg. 1067; Versilbern 1092; Anw. zur Glasfärbung 1137; Vork. 1229; Zus. 1230; Pseudom. 1288.
Silberhaloidsalze : Lichtempfindlichkeit 168, 169.
Silberharnstoff : Verh. 803.
Silberkupferglanz : Vork., Zus. 1237.
Silberoxyd : Neutralisationswärmen 117, 118.
Silicium : sp. W. 64; Best. 986; im Eisen 1080.
Siliciumäthyl : Bild., Eig. 499.
Siliciumdiphenyldiäthyl : Bild., Eig. 499.
Siliciumphenyltriäthyl : Darst., Eig. 498; Verh. 499.
Siliciumphenylverbindungen : Unters. 498.
Siliciumtolylchlorür : Darst., Eig. 499; Verh. 500.
Silicoëssigsäure : Unters. 498.
Silicopropyläther : Darst., Eig. 497.
Silicopropyldichlorid : Bild., Eig. 498.
Silicopropylmonochlorid : Bild., Eig., Verh. 497.
Silicotolylsäure : Bild., Eig., Verh. 500.
Skorodit : Krystallf. 1275.
Socotrinaloß : 899.
Soda : Fortschritte der Fabriken 1111; Fabrikation 1112; Ammoniaksodaprocess 1113, 1114; neues Verfahren 1115.
Sonne : Spectrum 154; Photographiren derselben 166; Messung der chem. Intensität des Lichts 167; chem. Wirk. des Spectrums 169.
Spargel : Einfluss auf den Harn 987; Zus. 1166.
Spectrum : Absorptionsspectren von Salzlösungen 96; Spectralanal. 152; Spectralanal. von Legirungen 958; siehe Licht.
Speiskobalt : Krystallf. 8, 1234.
Spiegel : Darst. von Gold-Platinspiegeln 1138.
Spiegeleisen : Anal. 987.
Spinell : Vork. 1247.
Spiraea ulmaria : Ätherisches Oel 920.
Spitzkeimer : Zus. 905.
Spitzkohl : Zus. 1166.
Sprengmittel : Unters. 1119; Wirk. 1123.
Sprengpulver : Wirk. 1123.
Stabeisen, Schmiedeeisen : Darst. 1085; Brüchigwerden 1087; Aetzen 1091.
Stärke : verschiedene Modificationen 878; Lösung 879; Verh. 880; lösliche 881; Stärke des Scammoniums 923; Bestandtheile der sauren Wasser der Getreidestärkmehlfabriken 950; Unters., Best. 1030, 1031; Darst., Anw. 1206; Fabrikation 1207; siehe auch Amylum.
Stärkmehl : Best. 1030, 1031.
Stahl : Elektricitätsleitung 136; Auflösungsversuche an Stahlmagneten 144; Anal. 986; Wärmecapacität 1079; Schmelzp. 1080; siliciumhaltiger 1082; Gasgehalt 1082; Kohlenstoffgehalt u. sp. G. 1088; Darst. 1086, 1088; Natur desselben, Aetzen 1090.
Staub : Menge u. Zus. des atmosphärischen 181.
Staub, kosmischer : Vork., Eig., Zus. 1341.

- Stearin : Diëlektricitätsconstante 142.
 Steinkohlen : Heizkraft, Zus., Eig. 1187.
 Steinsalz : Lösungsfiguren 6; Bild. 1283; Pseudom. 1290.
 Sterlingit : Vork., Eig., Zus. 1266.
 Stickoxyd : Reduction 214; Verh. 221, 222; Anw. 271.
 Stickoxydul : Ausdehnungscoëfficient 29; unvollkommene Verbrennung von Gasen u. Gasgemischen 49; Diëlektricitätsconstante 143; Bild. 214; Verh. 222.
 Stickstoff : Werthigkeit 10; Zusammen-drückbarkeit 20; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 29; Ausdehnungscoëfficient 29; Einfluß auf die unvollkommene Verbrennung von Gasgemischen 49, 53, 55; Oxydations-wärmen 112; Lichtbrechung 149; Dispersion 150; im Boden 894; Nachw. stickstoffhaltiger organ. Körper im Wasser 965; Best. 971, 972; in Koks 1083; Verh. stickstoffhaltiger organ. Substanzen 1143; Zers. derselben 1144.
 Stickstoffoxyd : Lichtbrechung 150; Anw. 167.
 Stickstoffoxydul : Absorptionswärme durch Kohle, Verflüssigungswärme 111; Lichtbrechung 149; Dispersion 150.
 Stilben : Verh. beim Erhitzen 359; Bild. 416, 421; Nichtbild. 417; Darst., Verh. 420.
 Stilbit : Vork. 1265.
 Stilpnosiderit : Vork. 1246.
 Stör : Darmstein 940.
 Storax, flüssiger : Prüf. 1039.
 Strahlkies : Pseudom. 1288.
 Strahlstein : Vork., Zus. 1249.
 Strigovit : Zus. 1268.
 Strohmerit ; Vork., Zus. 1237.
 Strontium : Nachw. 955; Scheid. 981.
 Strychnin : Derivate 860, 875; Nachw. 862; Verh. 876; Vork. 921.
 Strychnin, essig. : Eig. 931.
 Strychnintrijodid : Bild., Eig. 861.
 Stuck : Zus. 1127.
 Styrol : Einw. auf Benzol 360; Bild. 389; 452.
 Suberon : Darst. 531; Eig., Verh., Const. 532.
 Substitution : multiple Wärmeentwicklungen 121.
 Succinimidcyansäureäther : Bild., Eig., Verh. 835.
 Succinylchlorid : Reduction 592.
 Succinyldiharnstoff : Darst. 799; Eig., Verh. 800.
 Süßholzsatz : Lösungswärme in Wasser 85.
 Süßholzwurzel : Verh. des Extracts 916.
 Sulfanilsäure : Bild., Verh. 675.
 Sulfide : thermochem. Unters. 118; Verh., Unterscheid. 996.
 Sulfiphenol, Meta- u. Para- : Verh. 709.
 Sulfobenzoësäure : Bild. 714.
 Sulfobenzoësäure, Para- : Bild. 717.
 Sulfocarbanilid : Nitroderivate 821; Verh. 824; Bild. 825.
 Sulfocarbonate : Darst. 550.
 Sulfocyanide : Bild., Zus., Eig. 300.
 Sulfocyanmethylen : Darst. 300; Eig., Verh. 301.
 Sulfoharnstoff : Entschwefelung 786; Derivate 802; Verh. 805; Darst., Eig. 815; siehe auch Schwefelharnstoff.
 Sulfoharnstoffoxalsäureäther : Bild., Eig., Verh. 804.
 Sulfokohlens. Ammoniak : Bild. 816.
 Sulfokohlens. Kalk : Darst., Eig., Verh. 235.
 Sulfomannits. Baryum : Verh. 885.
 Sulfometabrombenzoësäure : Bild., Verh. 714.
 Sulfone, gemischte : Darst. 674.
 Sulfoparabrombenzoësäure : Bild., Salze 714; Eig. 715.
 Sulfoxaminsäure : Methyläther 847; Isobutyläther 848.
 Sulfoxaminsäureisobutyläther : Bild. 552.
 Sulfoxaminsäuremethyläther : Bild. 552.
 Sulfozimmtsäuren : Darst. 715; Eig., Salze, Verh. 716, 717.
 Sulfüre : Best. 969.
 Sulfurethan : Bild., Verh. 792.
 Sulfuricine : Vork. 1227; Zus. 1228.
 Sumpfgas : in Koks 1083.
 Superphosphate : Verh. gegen kohlens. Kalk 251; Best. der löslichen Phosphorsäure 974; Zurückgehen 1146.
 Sylvanit : Vork., Zus. 1231, 1332, 1238.
 Syrupus amygdalarum : Darst. 917.
 Tabak : Zus. 908; Zus. des Rauchs 908.

- Tafellack** : Lösungswärme in Weingeist 85.
- Talkschiefer** : Wärmeleitung 73.
- Tannin** : Verh. 270; Verh., Const. 645; siehe Gerbsäure.
- Tapalpita** : Vork., Eig., Zus. 1234.
- Taurin** : Verh. 843; Synthese 846.
- Tectochrysin** : Eig., Verh. 475; Const. 476.
- Tellur** : Verh. gegen conc. Schwefelsäure 209; Verarbeitung von Tellurerz 209; Verh. 295; Vork. 1228; Zus. 1229.
- Tellurige Säure** : Verh. 970.
- Tellurmineralien** : Vork., Zus. 1231.
- Tellurwismuth** : Vork., Zus. 1230.
- Tellurwismuthsilber** : Vork., Eig. 1234.
- Temperatur** : Aenderung bei der Diffusion von Gasen 30; Einfluß auf die Reibung der Luft 33, auf den capillaren Ausfluß von Flüssigkeiten 85; Einfluß auf die Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen 77; Regulator 1062.
- Terbium** : Existenz 263.
- Tereben** : Bild. 396; Siedep., sp. G. 398; Brechungsindex 399; Umwandl. in Cymol 399.
- Terebenten** : Siedep., Drehungsvermögen, sp. G. 398; Brechungsindex 399.
- Terebinsäure** : Const., Verh. 619; Bild. 650, 651.
- Terephtalsäure** : Bild. 650, 676, 677, 918; Chlorid 651.
- Terephtalsäurephenyläther** : Darst., Eig., Verh. 652.
- Terpentin** : Nachw. 1039.
- Terpentinöl** : opt. Constanten des Hydrats 150; Einw. auf Blei u. Zinn 279; Verh. 396; Oxydation 650; Nachw. 1038.
- Terpinol** : Bild. 398.
- Tetrabenzoylmorphin** : Bild. 864.
- Tetrabromäthan** : Bild. 593, 594.
- Tetrabromäthylenhydrür** : Beziehungen 820; Darst., Eig., Verh. 821.
- Tetrabromanilin** : Bild., Eig., Verh. 728.
- Tetrabrombenzol** : Darst., Eig., Const. 877; Bild., Eig. 728.
- Tetrabrombrenzcatechin** : Darst., Verh. 468.
- Tetrabromoxypiperhydronsäure** : Bild., Eig., Verh., Salze 659; Const. 660.
- Tetrabromphtaleïnorein** : Bild., Eig. 496.
- Tetrabrompiperhydronsäure** : Darst., Eig., Verh. 656.
- Tetracetylmorphin** : Bild., Eig., Verh. 863, 864.
- Tetrachloräthylmilchsäureäther** : Bild., Eig. 511.
- Tetrachlordiäthylglycol** : Bild. 510.
- Tetrachloroxazobenzol** : Darst., Eig. 373.
- Tetracodeïn** : Bild. 864.
- Tetradymid** : Vork., Zus. 1231.
- Tetrajodkohlenstoff** : Darst. 817; Eig., Verh. 818.
- Tetramethylammoniumjodid** : Verh. 722.
- Tetramethylbernsteinsäure** : Bild., Eig., Salze 622.
- Tetramethyldiphenylmonochloräthan** : Verh. 436.
- Tetramethylstilbene** : Darst., Eig., Verh. 436, 437.
- Tetranitrochrysen** : Bild. 440, 441; Eig. 441.
- Tetranitrofluoresceïn** : Bild., Eig. 496.
- Tetraphenyläthylen** : Bild. 418.
- Tetraphenylguanidin** : Darst. 826; Eig., Salze 827; Verh., Bild., Const. 828; Verh. 830.
- Tetraphenylmelamin** : Darst., Eig., Bild., Verh. 823.
- Tetrasulfophosphorsäurephenyläther** : Bild., Eig. 370; Verh. 871.
- Tetraterebenten** : Darst., Eig., Verh., Verb. 451.
- Tetrathions. Salze** : Verh. 204.
- Thallium** : Verh. gegen Wasserstoff 239; Atomgew., Darst. 279; Verh. 295; Best. 501; Vork., Nachw. 996.
- Thalliumdiäthyl** : Salze 501.
- Thalliumdiäthylchlorür** : Darst. 500; Eig., Verh. 501.
- Thalliumdiäthylhydroxyd** : Darst., Eig. 501.
- Thalliumdiäthyljodür** : Darst., Eig., Verh. 501.
- Thalliumtriäthyl** : Nichtbild. 502.
- Thalliumverbindungen, organische** : Darst. 500.
- Thau** : Vork. von Wasserstoffsuperoxyd 185.
- Thee** : Zus. 909, 910; Prüf. 1041.
- Theerfarbstoffe** : Erk. 1016 bis 1018.
- Theeröl** : Einw. auf Insecten 1151; Fäulnißwidrigkeit 1151.
- Thermometer** : falsche Angaben desselben 62.

- Thiere** : Einfluss kalk- u. phosphorsäurearmer Nahrung, des Kochsalzes 924; Fettbildung 925; Verdauung beim Schafe 925; Vorgänge im Darne 951.
Thierkohle : Anal. 977; Darst. 1171; Ersatz 1172.
Thierstoffe : Conserviren 892.
Thihydrobenzoesäure : Eig., Verh. 645; Salze 646.
Thioanilin : Bild., Eig. 459.
Thiobenzol : siehe Phenylsulfid.
Thiobenzolsulfosäure : Bild., Salze 459.
Thioessigsäureäthyläther : Bild. 548; Eig., Verh. 549.
Thioessigs. Phenol : Bild., Eig., Verh. 548.
Thioharnstoffe : Verh. 803.
Thioisophtalsäure : Darst., Eig. 652.
Thiophenol : Verh. 548.
Thiophtalsäure : Darst. 651; Eig., Anhydrid 652.
Thioprussiämsäuren : Bild., Const. 791.
Thioterephtalsäure : Darst., Eig. 652.
Thomsenolith : Krystallf. 1267, 1288.
Thon : Suspension in Wasser 86; Verh. gegen Wasser 112; Anal. 962; feuerfester 1130.
Thoneisenstein : Anal. 984.
Thonerde : Best. 961, 988; Beizen 1207.
Thonerdesilicate : Const. 1248.
Thonschiefer : Wärmeleitung 73; Verh. gegen Wasser 112; Vork., Eig., Zus. 1296.
Thorium : Atomgew. 261; Verb. 261 bis 263.
Thymolfarbstoff : Darst., Zus., Bild. 456.
Tinte, schwarze : Darst. 1223; Anilintinten 1223.
Titan : Verb. 280.
Titaneisen : Krystallf., sp. G. 1271.
Titansäure : Eig., Erk. 997.
Tolan : Verh. 421.
Tolubalsam : Verh. 921.
Toluidin : Vork. 218.
Toluidine : Verh., Darst., Eig. 747 bis 755; Best. 1016.
Toluidinsulfosäure : Darst., Eig. 685.
Toluol : Einw. von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid u. Toluol 884.
Toluole, substituirte : Diazo-verb. 770.
Toluolparasulfosäure : Bild. 680.
Toluolsulfosäure : Bild., Eig., Salze, Chlorid, Amid, Derivate 701.
Toluolunterschwefligsäure : Bild. 205.
Toluybenzoesäure : Bild. 426, 432; Eig., Salze 427.
Toluylendiamin : Derivate 755.
Toluylendiaminsulfosäure : Bild., Eig., Salze 706.
Toluylenhydrat : Bild., Verh. 514.
Toluylenulfharnstoff : Darst., Eig. 756.
Toluylenurethan : Bild. 755; Darst., Eig., Verh. 756.
Toluylsäure, Ortho- : Eig., Bild. 383; Oxydation 648.
 α -Toluylsäurenitril : Vork., Darst., Eig., Verh. 780, 781.
Tolylphenylketone : Nitroderivate 535, 536; Verh. 536, 537.
Tolylsiliconsäure : Bild., Eig., Verh. 500.
Topas : Formel 1270.
Trachyte : Vork. 1307.
Trachyte, angithaltige : Vork., Eig. 1310; Zus. 1311.
Trapäolum majus : ätherisches Oel 780.
Traubensäure : Lösungswärme 82; Bild.-wärme 82; Zus. der käuflichen 597; Best. 1033.
Traubenzucker : Best. 1027.
Trehalose : Vork. 914.
Triacetate : siehe essigs. Salze, dreifach-.
Triacetamin : Darst. 524; Eig., Salze 525; Bild. 529.
Triäthylamin : Verh. 720.
Triäthylbenzol : Darst. 400, 401; Eig., Verh. 402.
Triäthylsilicol : Bild. 499.
Tribenzylamin : Bild. 454; Verh. gegen Aethyljodid 757.
Tribromacetanilid : Darst. 725; Eig. 726.
Tribromanhydopyvuril : Bild., Eig. 802.
Tribrombenzol : Bild. 862.
Tribrombernsteinsäure : Darst. 593; Eig., Salze, Verh. 594.
Tribromdiacetanilid : Bild., Eig., Verh. 726.
Tribromdimethyläthylbenzol : Bild., Eig. 401.
Tribrommetatoluidin : Bild., Eig. 747.
Tribrommilchsäure : Bild. 504.
Tribromparasulfotoluolsäure : Bild., Eig., Salze, Chlorid, Amid 706.

Tribromphenanthrenchinon : Bild., Eig. 544.
 Tribrompyrogallol : Verh. 472, 474; Bild. 645.
 Tribrompyrotraubensäure : Darst. 582; Eig., Verh. 588; Bild., Const. 583.
 Tribromtoluidin : Bild., Eig. 686, (4); 687, Anmerk.; 697, 699.
 Tricarbalylsäure : Const. 855; Nichtbild. 608.
 Trichloracetanilid : Bild. 788; Eig., Verh. 789.
 Trichloraceton : Bild. 846, 847.
 Trichloracetyl bromid : Bild. 508.
 Trichloracetylharnstoff : Darst., Eig., Verh. 798, 799.
 Trichlorangelactinsäure : Verh. 607.
 Trichlorchrysen : Darst., Eig. 440.
 Trichlormilchsäure : Reduction zu Monochloracrylsäure 586.
 Trichlororthotoluchinon : Bild., Eig., Verh. 702.
 Trichlorphenylguanidin : Bild., Eig. 805.
 Tri-p-chlorphenylguanidin : Bild. 806.
 Trichlortolubhydrochinon : Bild., Eig. 702.
 Tricodin : Bild. 864.
 Tricyanwasserstoff : Bild., Eig., Verh. 297; Const. 298.
 Tridymit : Krystallf. 1242.
 Trijodphenol : Bild. 648.
 Trijodsalicylsäure : Nichtbild. 642.
 Trimellithsäure : Bild., Eig., Anhydrid, Verh., Salze 650.
 Trimesinsäure : Bild. 402, 714.
 Trimethylamin : Vork. 719, 904; Bild. 702.
 Trimethylbenzol : Bild. 394.
 Trimethylëssigsäure : Eig., Identität mit Pivalinsäure 599; Salze 600; Aether, Chlorid 603; Anhydrid, Amid 604.
 Trimethylphosphin : Bild. 858.
 Trimethylselenin : Darst., Platinverb. 497.
 Trimethylsulfinjodid : Bild., Verb. 458.
 Trinitrobenzol : Bild. 729.
 Trinitrodimethyläthylbenzol : Bild., Eig. 401.
 Trinitroinosit : Bild., Eig., Verh. 887.
 Trinitrokresol : Bild., Const. 477.
 Trinitroparaäthyltoluol : Bild., Eig. 390.
 Trinitroresorcin : Bild. 634; Eig. 635.
 Trinitrotolylphenylketon : Bild., Eig., Verh. 586.
 Trinitrotriphenylmethan : Bild., Eig. 448.

Triphenylbenzol : Darst., Eig., Krystallf., Verh. 449.
 Triphenylcarbinol : Darst., Eig., Krystallf. 448; Verh. 444, 445.
 Triphenylcarbinoläthyläther : Bild., Eig. 444.
 Triphenylen : Bild., Eig. 869.
 Triphenylguanidin : Bild., Eig. 803.
 Triphenylguanidin, α - : Bild. 825, 881; Verh. 881; Dissociation 881.
 Triphenylguanidin, Isomeres desselben : Bild., Eig. 814.
 Triphenylmethan : Darst., Eig. 442; Derivate 443.
 Triphenylmethanchlorür : Bild., Eig., Verh. 444.
 Triphenylmethantrisulfosäure : Bild., Eig., Baryumsalz 442.
 Triphosphenylsäure : Bild., Eig., Verh. 856.
 Trisulfonäthyl-Stickoxyd : Darst., Bild., Const. 671; Zers. 672.
 Trisulfophosphorsäurephenyläther : Bild., Eig., Verh. 370.
 Trithionsäure : Bild., Const. 203.
 Trithions. Ammoniak : Bild. 203.
 Trithions. Natron : Bild. 203.
 Trithions. Salze : Verh. 204.
 Troilit : Vork. 1847; Zus. 1848.
 Tschermakit : Vork., Zus. 1255.
 Tyrosin : Bild. 985; Vork. 952.

Ueberbromsäure : Darst. 210; Salze 211.
 Ueberchlorsäure : Bild., Verh. 210.
 Ueberchlors. Kali : Diffusion 38.
 Ueberjodsäure : Volume der Lösungen 96.
 Uebermangans. Kali : Diffusion 38; reflectirtes Licht 151; Const. 269; Zus. 270; Verh. 270.
 Uebermangans. Zink : Zus. von künstlichem 270.
 Ultramarin : Bild. 1116, 1118; Anal. 1117; Zus. 1116, 1117; Verh. 1117.
 Umsetzungen : doppelte auf trockenem Wege 47.
 Unterchlorige Säure : Bild., Verh. 210.
 Unterchlorigs. Kali : Diffusion 38.
 Unterphosphorige Säure : Darst. im kryst. Zustand 227; Schmelzp. 228.
 Unterphosphorigs. Baryum, Baryumhypophosphit : Krystallf. 179.

- Unterphosphorigs. Salze, Hypophosphite : Anw. 224.
 Untersalpetersäure : Einw. auf Alkoholjodide 219; Verb. mit phosphors. Magnesia 220; Verh. 221.
 Unterschweifels. Blei : Lösungsfiguren 6.
 Unterschweifigs. Ammoniak : Bild., Eig., Verh. 208.
 Unterschweifigs. Natron : Const. 202; Bild., Verh. 204.
 Uran : Pentachlorid 284.
 Urethan : Abkömmlinge 792.
 Urethane : Eig. 792.
 Urin : siehe Harn.
 Urobilin : Bild. 985.
 Urofuscobämatin : Vork., Eig., Zus. 988.
 Urorubrobämatin : Vork., Eig., Zus. 988.
 Urrhodin : Bild. 985.
 Uvinsäure : Zus., Darst. 580; Eig., Salze 581; Verh., Const. 582; Identität mit Pyrocitrarsäure 582.
 Uvitinsäure : Bild. 401; Const. 582.

 Valeral : Ammoniakverb. 513.
 Valeral-Xanthogenamid : Bild., Eig., Verh. 796.
 Valeriansäuren : Siedep. u. Structur 17.
 Vanadin : Wirk. des Lichts auf Verb. 171; Vork., Nachw. 997.
 Vanadium : Vork. 1840.
 Vandykeroth : Zus. 1208.
 Vanille : Darst. des Extracts 916.
 Vanillin : Darst. 520; Zus., Eig. 520; Salze, Verh., Const. 521.
 Ventile : 1060.
 Veratrin : Derivate 860; überjods. 861; Reaction 1024.
 Veratrintrijodid : Bild., Eig. 861.
 Veratrum viride : Bestandth. 912.
 Verbindungen, chem. : physiologische Wirk. 945.
 Verbrennung : unvollkommene von Gasen u. Gasgemischen 49; Verbrennungstemperatur 58, 59.
 Verdampfen : von Flüssigkeiten 15; Wirk. der Verdampfung auf Oberflächen 19.
 Verdauung : des Futters 924, 925; durch Pankreas 926, 935; Trennung der Verdauungsfermente 1057.
 Verdichtung : bei der Bild. chem. Verb. 10.
 Verdünnung : Wärmeentwicklung 79.
 Vermiculite : Vork., Eig., Zus. 1266.
 Verwitterung : von Bergen 1285.
 Vesuvian : Vork. 1256, 1257; Zus. 1256.
 Vinylsenföhl : Darst. 812.
 Vinyltoluidin : Bild., Eig., Verh. 752; Const. 753.
 Virginatabak : Zus. 908.
 Volum : Volumconst. fester Körper 10; Volumänderungen beim Lösen von Salzen 88 bis 95, von Jodsäure 95, von Ueberjodsäure 96.
 Vulkan : vulkanische Asche 1813; Solfataren 1815; vulkanische Producte 1815.

 Wachs, japanesisches : Abstammung u. Gewg. 921.
 Wagen : 954.
 Wärme : Körperwärme u. Aetherdichte 59, 62; Vertheilung der durch Stoffe entwickelten Wärme 62; Nullpunkt der Wärme, Thermometer, Pyrometer 62; Quecksilbercalorimeter 63; Wärmecapacität 63; sp. W. des Kohlenstoffs 63, 64, des Bors u. Siliciums 64, des Wassers 66, der Gase, Luft u. Dämpfe 67; Wärmeausdehnung 67 bis 72; Wärmeleitung 72 bis 76; Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten 76; Einfluss der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen 77, beim Verdünnen 77; Lösungs- u. Verdünnungswärme der Salpetersäure 80; Best. der sp. W. verdünnter Lösungen 80; Lösungswärme von Salpetersäure 81, von Schwefelsäure 88, der vier Weinsäuren 88; Bild.-wärme der Traubensäure 83, von Niederschlägen 84; Lösungswärme amorpher u. nicht deutlich kristallinischer Stoffe 84; Kältemischungen 85; Zers. durch Wärme, Dissociation 98 bis 110; Absorptionswärme von Gasen durch Kohle, Lösungswärme, Verflüssigungswärme, Erstarrungswärme 110; Verb.-wärme des Wasserstoffs mit Metallen 111, 112; Verb.-wärmen von Stickstoff mit Sauerstoff 112; Bild.-wärme von Cyanverb. 113; Bild.-wärmen der Säuren des Phosphors, des Arsens 115; Neutralisationswärmen 116 bis 118; Bild.-wärme der Sulfide 118; Multiple Wärmeentwicklungen bei analogen Reactionen 120 bis 122.

Wapplerit : Vork., Verh., Zus. 1273.

Warwickit : Zus. 1271.

Wasser : Einfluß des Krystallwassers auf die Krystallf. 8; Molekularvolum des Krystallwassers 11; Verh., Eig. in seinen verschiedenen Zuständen 20; Bewegungen von Campher u. gewisser Flüssigkeiten auf Wasser 33; Ausbreitung von Anilinfarbenlösungen auf Wasser 33; Capillarität 34; Ausflusgeschwindigkeit 35; Fortpflanzung des Drucks 36; Strömung 36; Suspension von Thon in Wasser 36; Wärmeleitung 76; Beurtheilung der Bindungsart 135; Einfluß der Compression auf die Lichtbrechung 148; Demonstration des Dichtemaximums 173; Einw. von eisernen Röhren 182; Anal. des neuen Trinkwassers der Stadt Wien 182; aus artesischen Brunnen 182; Vork. eines dem Osmium ähnlichen Metalls im Seewasser 182; Einw. auf Blei 277; Anal. 963, 964, 965, 971, 979, 982, 983; Best. 1062; Kesselspeisewasser u. Kesselstein 1096, 1097; Darst. von kohlens. 1097; Zus. von Meerwasser 1316, von Seewasser 1320, von Flußwasser 1323, von Quellwasser 1324.

Wasserglas : Anw. 1116.

Wasserstoff : Zusammendrückbarkeit 20; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 22, 29; Ausdehnungscoëfficient 29; unvollkommene Verbrennung von Gemischen desselben 49; Verbrennungstemperatur 58; Wärmeentwicklung bei der Fixirung durch Platinschwarz u. durch Palladium 111; Verb.-wärme mit Palladium, mit Kalium u. mit Natrium 112; elektrische Polarisation durch Wasserstoff 126; Dielektricitätsconstante 143; Lichtbrechung 149; Dispersion 150; Demonstration der Aufnahme durch Palladium 177; sp. G. u. sp. W. des von Palladium absorbirten 180; Darst. von reinem 180; Absorption durch Kalium oder Natrium 238; sp. G. des mit Natrium verbundenen 239; Einw. auf salpeters. Silber 289, 290; auf verschiedene Elemente 295; Bild. 1021; Wasserstoff in Koks 1083.

Wasserstoffhyperoxyd, Wasserstoffsperoxyd : Darst. 183; Anw. 184; Vork. 184; Bild. 215, 217; Einw. auf Ammoniak 218.

Weichstein : Zus. 1306.

Weihrauch : Bestandtheile 919.

Wein : Unters. 1044 bis 1047; Untersuch. des Traubenweins vom Obstwein 1045; Zus. 1173, 1174; Prüf. 1175; Klärung, Schönen 1178; Conserviren 1178.

Weinfarbstoff : Best. 1046.

Weingeist : Prüf. 1006.

Weinsäure : Zus. der käuflichen 597; Best. 1032.

Weinsäure, inactive : Lösungswärme 82.

Weinsäure, Links : Lösungswärme 82.

Weinsäure, Rechts : Lösungswärme 82.

Weintrauben : Prüf. 905.

Weißkraut : Zus. 1166.

Weißkupfererz : Vork., Zus. 1236.

Weißnickelkies : Krystallf. 8.

Wheelerit : Vork., Eig., Verh., Zus. 1284.

Wicken : Bestandtheile 907.

Widmanstätten'sche Figuren : Bild. 1342.

Willemit : Krystallf. 1249.

Wismuth : Ausdehnung des geschmolzenen 281; Bromid 281; Gewg. 1067; Reinigung 1070; Legirungen mit Alkalimetallen 1070; Vork., Zus. 1229.

Wismuthers : Verarbeitung 1068.

Wismuthglanz : Vork. 1236.

Wismuthocker : Vork., Zus. 1246.

Wismuthspath : Vork. 1276; Eig., Zus. 1277.

Wolfram : Vork., Eig., Zus. 1271.

Wolframs. Natron : Verh. 283.

Wolframs. Wolframoxyd-Kali, Goldbronze : Darst. 1118.

Wollastonit : Vork. 1248.

Wolle : Prüf. 1031; Wollabfälle zu Dünge zwecken 1144; Entfernung von vegetabilischer Faser, Entkletten 1203, 1204; Bleichen 1205; Gelbfärben 1208.

Wollfett : Bestandtheile 942.

Wurst : Darst. künstl. Wurstdärme 1203.

Xanthin : Vork. 940, 952.

Xanthogallol : Darst. 472; Eig., Verh. 473.

Xanthogenamid : Verh. 796.

Xanthophyll : Vork. 160; Verh. gegen Spectralstrahlen 168.

Xanthophyllgruppe : Glieder derselben 158.

Xylidin : Verb. mit Chloral 512.

Xylindein : Darst., Eig. 915; Zus. 916.

Xylol, Para- : Darst., Eig., Verh., Derivate 387.

Yttrium : Neutralisationswärme des Oxydhydrats 118; Lösungswärme des schwefels. 118; Spectrum 152; Verb. 260; Werthigkeit, Atomgew. 260, 261.

Zeolithe : Vork., Altersfolge 1264.

Ziegel : 1130.

Zimmt : Zus. 908.

Zimmtaldehyd-Aethylurethan : Darst., Eig. 795.

Zimmtöl : Einw. auf Milch 984.

Zimmtsäure : Vork. 921.

Zink : Bild. von Krystallen 274; Einw. auf Blut 929; Best. 988; Legierungen mit Kupfer 1075; Schwärzen desselben 1095; chlorhaltiges 1095.

Zinkäthyl : Verh. gegen schweflige Säure 670.

Zinkblende : Vork., Zus. 1287.

Zinn : Verh. gegen Terpentinöl 279, gegen saure Flüssigkeiten 279; Verh. gegen Wasser 280; Legierungen mit Kupfer 107; Vork. 1229.

Zinn-Bleilegierung : Verh. gegen Wasser 277.

Zinnober : Darst. 285; Verh. gegen Licht 285; Zers. durch Kupfer 286, durch Zink 287.

Zinnsalz : Best. 997.

Zinnstein : Vork. 1242.

Zodiacallicht : Spectrum 154.

Zucker : Aetzfiguren des hemimorphen Rohrzuckers 7; Saccharimeter 166; sp. G. des Rohrzuckers 882; Verh. 883; Isomeres der Saccharose 883; Vertheilung in der Rübe 904; alkoholische Gährung des Milchsuckers 950; Verh. 951; Best. 1027, 1028, 1029; Aschenbest. 1030; Fabrikation 1167 bis 1173.

Zündhütchen : Füllung 1124.

Zusammendrücken : Apparat zur Best. der Wärmeentwicklung beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten 76.

Zymase : Vork., Eig. 891.





3 9015 08522 9737